



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Niskotemperaturowe badania własności fizycznych oraz wpływ domieszek na stan podstawowy $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ z silnymi korelacjami elektronowymi

Author: Lech Stanisław Kalinowski

Citation style: Kalinowski Lech Stanisław. (2017). Niskotemperaturowe badania własności fizycznych oraz wpływ domieszek na stan podstawowy $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ z silnymi korelacjami elektronowymi. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



UNIwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

ROZPRAWA DOKTORSKA

NISKOTEMPERATUROWE BADANIA WŁASNOŚCI
FIZYCZNYCH ORAZ WPŁYW DOMIESZEK NA
STAN PODSTAWOWY $Ce_3Ru_4Sn_{13}$ Z SILNYMI
KORELACJAMI ELEKTRONOWYMI

LECH STANISŁAW KALINOWSKI

Promotor:
prof. dr hab. Andrzej Ślebarski

6 czerwca 2017

Wyrażam zgodę na udostępnienie pracy doktorskiej w celach badań naukowych.

Data:

.....

Podpis:

.....

Słowa Kluczowe: SCES, Silnie Skorelowane Elektrony, Efekt Kondo, CDW, Fala Gęstości Ładunku, Fizyka Ciała Stałego, Badania eksperymentalne, Symulacje komputerowe, Programowanie, Python

Oświadczenia autora:

Świadom odpowiedzialności prawnej deklaruję, że niniejsza praca została napisana przeze mnie samodzielnie i materiały w niej zawarte nie naruszają obowiązującego prawa.

Deklaruję również, że niniejsza rozprawa doktorska nie brała udziału w procedurach mających na celu otrzymanie tytułu zawodowego na jakimkolwiek uniwersytecie.

Oświadczam również, że przedstawiona tutaj wersja rozprawy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data:

.....

Podpis:

.....

Dziękuję mojemu promotorowi profesorowi Andrzejowi Ślebarskiemu, bez jego wsparcia, wiedzy oraz opieki praca ta nie mogłaby powstać.

Serdecznie dziękuję doktorowi habilitowanemu Jerzemu Gorausowi za pomysłość, krytykę, dyskusję i bezinteresowną radę.

Dziękuję również pracownikom zakładu Fizyki Ciała Stałego, a w szczególności kolegom: doktorowi Marcinowi Fijałkowskiemu oraz magistrowi Piotrowi Witasowi, za wszystkie lata spędzone razem w laboratorium.

Spis treści

1	Wstęp	3
2	Podstawy teoretyczne	8
2.1	Ciężkie Fermiony	8
2.2	Efekt pojedynczej domieszki Kondo i sieć Kondo	9
2.3	Model Andersona	11
2.4	Kwantowa krytyczność	12
2.5	Pole krystaliczne jonów Ce	13
2.6	Nadprzewodnictwo	15
2.7	Fale gęstości ładunku	17
3	Omówienie programu DISTorX	19
3.1	Podstawy koncepcyjne	19
3.2	Wersje oprogramowania	20
3.3	Podstawy fizyczne	21
4	Treść publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej	25
4.1	Stan Fali Gęstości Ładunku indukowany dystorsją strukturalną w ciężkofermionowym związku $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$)	26
4.1.1	Streszczenie	26
4.1.2	Treść publikacji	26
4.2	Wpływ domieszkowania na strukturę elektronową i własności termodynamiczne w $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$	43
4.2.1	Streszczenie	43
4.2.2	Treść publikacji	43
4.3	Pole krystaliczne i własności stanu podstawowego ciężkofermionowego $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$	53
4.3.1	Streszczenie	53
4.3.2	Treść publikacji	53

5	Podsumowanie	62
6	Suplement	63
6.1	Kod źródłowy programu DISTorX	63
6.1.1	Moduł główny	63
6.1.2	Moduł wizualizacyjny	81
6.1.3	Moduły dodatkowe	85
6.2	Oświadczenia współautorów	88
	Bibliografia	97

Rozdział 1

Wstęp

„Individuality is only possible if it unfolds from wholeness.”

David Bohm

Eksperymentalne i teoretyczne badania silnych korelacji elektronowych doprowadziły do odkrycia kolektywnych zjawisk kwantowych, które wciąż motywują do prowadzenia badań w zakresie fizyki ciała stałego oraz istotnie wpływają na rozwój współczesnej nauki i techniki. Emergentne stany kwantowe przejawiają się w makroskopowych eksperymentach fizycznych, co doprowadziło do odkrycia i wyjaśnienia efektu Kondo [1], stanów ciężkofermionowych [2], nadprzewodnictwa [3] i nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego [4]. W związkach na bazie pierwiastków z grupy ziem rzadkich (f-elektronowych) i metali przejściowych, magnetyczne uporządkowanie oraz dalekozasięgowe oddziaływanie RKKY współzawodniczy z efektem Kondo i silnie skorelowaną nielandałowską cieczą Fermiego. Konkurujące zjawiska prowadzą do występowania kwantowego punktu krytycznego [5], którego osobliwa natura nie jest w pełni rozumiana. Niezwykle istotne dla współczesnej nauki jest pełne zrozumienie kwantowych przejść fazowych. Kwantowe przejścia fazowe są zjawiskami następującymi w sposób ciągły (przemiana fazowa drugiego rodzaju) i spontaniczny [6, 7]. Istotne w procesie wyjaśniania zjawisk fizycznych w materii skondensowanej są więc: struktura elektronowa, symetria ułożenia atomów i nieporządek materii występujący w sieci krystalicznej. W silnie skorelowanych związkach kwantowe przejścia fazowe w temperaturze $T=0$ K determinują obserwowane eksperymentalnie makroskopowe własności.

W stanie równowagi pomiędzy energią wiązania elektronu w paśmie i energią oddziaływań magnetycznych typu RKKY można postulować, że *nieporządek atomowy, lokalny nieporządek elektronowy, niejednorodność układu i dystorsja strukturalna ciężkofermionowych związków z silnie skorelowanymi elektronami determinują występowanie, dynamikę stanów fazowych i własności stanu podstawowego.*

Związki typu skutterudyty charakteryzują się złożoną i ciekawą symetrią atomową, tworzącą strukturalne klatki. Związki $\text{Re}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ zawierają pierwiastek ziemi rzadkiej ($\text{Re} = \text{Ce}, \text{La}$), metal przejściowy ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) i cynę (Sn), gdzie atomy cyny (Sn_2) w niesymetrycznych położeniach 24k tworzą wielościan foremny (klatki) zamykając atomy cyny Sn_1 , które zyskują dodatkowy stopień swobody i mogą tłumić drgania sieci (fonony), zmniejszając tym samym przewodnictwo termiczne związku [8, 9]. Ten efekt nazywa się „rattlingiem”. Jeśli klatki „gromadzą” wewnątrz ładunek elektryczny, silne wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomami metalu przejściowego (M) i atomami cyny prowadzi do dystorsji strukturalnej klatek i w efekcie do zmiany własności stanu podstawowego.

Badania wykonane w ramach doktoratu przyczyniają się do potwierdzenia tezy, że dystorsja strukturalna odgrywa bardzo istotną rolę przy opisie stanu podstawowego związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [10]. Badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej i ciepła właściwego jednoznacznie wskazują na to, że pole krystaliczne o symetrii niższej niż regularna determinuje stan podstawowy jonów Ce w tym związku. Dla całkowitego momentu pędu $J = 5/2$ stan podstawowy Ce jest sześciokrotnie zdegenerowany. Symetria regularna dopuszcza dwie możliwe sytuacje [11] - poziom podstawowy jest kwartetem lub dubletem. Taki opis nie jest adekwatny dla związków $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$), gdzie pole krystaliczne pod wpływem lokalnej dystorsji w otoczeniu jonu ceru wykazuje niższą symetrię. W wypadku dystorsji tetragonalnej, poziom podstawowy jonów Ce tworzą trzy dublety.

Ważnym odkryciem jest udokumentowanie występowania niehomogenicznej fazy nadprzewodzącej w izostrukturnalnym związku $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, gdzie występują dwie fazy nadprzewodzące z różną temperaturą krytyczną T_C i T_C^* . Temperatura $T_C^* > T_C$ określa stan nadprzewodzący fazy niejednorodnej, dla której wykazaliśmy większą sztywność. Związane jest to z lokalnym nieporządkiem elektronowym, gdzie długość koherencji par Coopera jest porównywalna z rozmiarem obszaru niehomogenicznego [10].

Korelacje f-elektronowe prowadzą do występowania dużego gradientu gęstości stanów na poziomie Fermiego, przez co współczynnik Seebecka, czy inaczej, termosila takiego związku powinna być bardzo duża ponieważ $S \approx dN(E)/dE$ [12, 13]. W połączeniu z efektem „rattlingu” materiały klatkowe typu skutterudyty powinny więc wykazywać doskonałe własności termoelektryczne. Dobroć termoelektryczna ZT (figure of merit) jest proporcjonalna do ilorazu kwadratu termosily (S) i oporu elektrycznego (ρ) pomnożonego przez wartość przewodnictwa cieplnego (κ), $ZT = (S^2T)/\kappa\rho$. Gdy wartości przewodnictwa termicznego i oporu elektrycznego są małe, a termosila duża, wtedy badany materiał powinien wykazywać konwersję energii termicznej na energię elektryczną. Przyjmuje się, że materiały o współczynniku $ZT = 1$ mają dobre własności termoelektryczne.

Nasze badania miały wykazać czy związek ciężkofermionowy $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ [14] posiada duży gradient gęstości stanów na poziomie Fermiego i na ile jego własności termoelektryczne są dobre. Domieszkowanie $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ w pozycji atomu metalu przejściowego lub cyny powoduje istotne zmiany w gęstości stanów na poziomie Fermiego, w efekcie nieporządku atomy diametralnie zmieniają własności stanu podstawowego. Domieszkowanie atomami Co nie wpływa w $\text{Ce}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{13}$ na polepszenie własności termoelektrycznych. Dla $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ pomierzona wartość $ZT = 0.001$ w 300 K. Bez wątpliwości zbadanie własności stanu podstawowego związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ oraz wykazanie subtelnej zmiany kwantowego przejścia fazowego (którego opis zawarty jest w dalszej części pracy) ze stanu sieci Kondo do stanu pojedynczej domieszki Kondo w związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ domieszkowanym atomami Co i Sb, jest jednym z najważniejszych rezultatów tej pracy.

Dążenie do wykazania kwantowego punktu krytycznego i poprawnego jego opisu zaowocowało w ostatnim dziesięcioleciu dużą liczbą prac i dyskusją na temat związków silnie skorelowanych. Ostatnie doniesienia pokazują, że związki o stechiometrii 3:4:13 posiadają nowy „strukturalny” kwantowy punkt krytyczny indukowany wysokim ciśnieniem [15]. Co więcej, w związkach z Co odkryto istnienie fali gęstości ładunku [16], a także [17] udokumentowano występowanie w tych związkach obecności strukturalnego przejścia fazowego w $T = 160$ K.

Na podstawie badań strukturalnych w funkcji temperatury w zakresie od $T = 10$ K do 300 K zaproponowałem model przemiany fazowej w oparciu o zjawisko [45] fali gęstości ładunku (CDW). Do interpretacji danych napisany został oryginalny program do symulacji dystorsji [18].

Fala gęstości ładunku jest falą stojącą, której towarzyszy okresowa dystorsja sieci krystalicznej. Jest więc połączeniem akumulacji ładunku i dystorsji strukturalnej. Program komputerowy „DISTorX” (Distortion or X-ray) został napisany w nowoczesnym obiektowym języku programowania Python [19]. Jedną z funkcji programu pozwala oglądać trójwymiarową, interaktywną animację ewolucji czasowej fali gęstości ładunku oraz pozwala na symulowanie dyfraktogramów rentgenowskich dowolnej struktury, znając jedynie położenie (x, y, z) atomów. To narzędzie doprowadziło do sformułowania pierwszych wniosków i jakościowych analiz eksperymentów ukazujących strukturalne przejścia fazowe w $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ i związkach podobnych [20]. Zwracam również uwagę na fakt, że program tego typu jest uniwersalny i w obecnej wersji użytkownik może wprowadzić dowolną funkcję modyfikującą strukturę sieci krystalicznej. Podkreślić trzeba, że fala gęstości ładunku współzawodniczy z nadprzewodnictwem w silnie skorelowanych układach [21], obserwowana jest między innymi w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych [22, 23, 24]. Próba wyjaśnienia takiego współistnienia może więc przyczynić się do zrozumienia natury kwantowego przejścia fazowego pomiędzy stanem uporząd-

kowania ładunkowego (CDW) a nadprzewodnictwem niekonwencjonalnym w układach ciężkofermionowych, któremu towarzyszą silne fluktuacje gęstości ładunku [3, 25].

W pracy doktorskiej wykonano kompleksowe badania związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ oraz wykonano symulacje komputerowe, służące do opisu struktury krystalograficznej. Eksperymentalnie udokumentowano istnienie przejścia fazowego w związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, generowanego polem magnetycznym pomiędzy stanem sieci Kondo z efektem korelacji magnetycznych a stanem domieszki Kondo. Rezultaty prowadzonych badań zostały opublikowane jako ciąg tematycznie spójnych artykułów w renomowanych czasopiśmie naukowych. Program komputerowy do określania struktury krystalicznej został opublikowany jako repozytorium internetowe (on-line), na licencji „otwartego źródła” (open source) tak, by każdy zainteresowany miał swobodny dostęp do kodu źródłowego, zastosowanych metod obliczeniowych i algorytmów.

1. L. Kalinowski, „DISTorX”, Software Project, Bitbucket repository, bitbucket.org/LeSi0/distorx (2016), Google Sites, sites.google.com/smcebi.edu.pl/distorx (2017).
2. L. Kalinowski, J. Goraus, A. Ślebarski, „Charge-density-wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, Rh)”, *Cornell University Library*, <http://arxiv.org/abs/1609.05239> (2017).
3. L. Kalinowski, J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, „Doping effect on the electronic structure and thermodynamic properties in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 235151, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235151.
Współczynnik oddziaływania (IF) wynosi aktualnie 3.718
4. A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, „Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *J. Alloys Compds.*, **615** (2014) 921,
DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.051](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.051),
Współczynnik oddziaływania (IF) wynosi aktualnie 3.014

Uzupełnieniem pracy doktorskiej są dodatkowo cztery publikacje dotyczące badań termoelektrycznych własności układów typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ oraz zgłoszenie patentowe.

1. A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski, „Electronic structure and low-temperature study of the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 075123
2. P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski and A. Ślebarski, „Thermoelectric properties of heavy fermion compound $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Acta Physica Polonica A* **127** (2015) 309

3. A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski, „Study of d-electron correlations in skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, and Rh)”, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 035101
4. J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, „Semiconducting behavior of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited”, *J. Alloys Compds.* **654** (2016) 410
5. L. Kalinowski, „System ostrzegania drogowego”, Urząd Patentowy RP, zgłoszenie P.421027 (2017)

Rezultaty badań prezentowane były na wymienionych międzynarodowych konferencjach naukowych:

- „Charge-Density-Wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M = Co, Ru, Rh)”, „From Spins to Cooper Pairs and Back” – StoCP 2016, Zakopane, Polska, 25-30 wrzesień 2016.
- „Semiconducting behaviour of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited”, International Conference of Strongly Correlated Electronic Systems 2016, Hangzhou, Chiny, 8-13 maja 2016.
- „Microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ compound”, Internano Poland, Katowice, Polska, 14-15 czerwca 2016.
- „Semiconducting behavior of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited”, 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Hiszpania, 5-10 lipca 2015.
- „Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ “, The European Conference „Physics of Magnetism 2014”, Poznań, Polska, 23-27 czerwca 2014.

Przeprowadzone w pracy doktorskiej badania finansowane były w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki pt. „Nowe materiały termoelektryczne o strukturze klatkowej; badania podstawowe.” nr. UMO-2012/07/B/ST3/03027, oraz grantu Narodowego Centrum Nauki pt. „Badanie wpływu domieszkowania na własności termodynamiczne i transportowe w materiałach klatkowych.” nr. UMO-2014/15/N/ST3/0379.

Rozdział 2

Podstawy teoretyczne

„The ability to reduce everything to simple fundamental laws does not imply the ability to start from those laws and reconstruct the universe.”

Philip Anderson

2.1 Ciężkie Fermiony

Układy z silnie skorelowanymi elektronami dostarczają fundamentalnych pytań, w szczególności w zakresie fizyki fazy skondensowanej, gdzie korelacje elektronowe wynikające z konkurencji pomiędzy energią kinetyczną elektronów w paśmie a ich wzajemnym odpychaniem, powoduje duży wzrost masy efektywnej nośników ładunku. Ciężkofermionowe związki międzymetaliczne z metalem ziemi rzadkiej, jak cer z konfiguracją elektronową $[Xe]4f^15d^16s^2$, są protoplastami układów o złożonych i kolektywnych stanach kwantowych; wykazują efekt sieci Kondo i korelacje antyferromagnetyczne [28]. Materiały te wykazują też inne własności, jak fluktuująca wartościowość związana z przejściem $[Xe]4f^15d^16s^2 \rightarrow [Xe]4f^05d^26s^2$ atomów Ceru - a wynikiem jest ułamkowe obsadzenie powłoki $4f$. Z definicji układ z silnie skorelowanymi elektronami to taki, w którym oddziaływania kulombowskie (elektrostatyczne) pomiędzy elektronami są porównywalne lub większe od energii wiązania elektronu w paśmie. Silne korelacje są przyczyną występowania niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa i elektronów powiązanych z obecnością kwantowego punktu krytycznego [29, 30]. Stan ciężkofermionowy w układach z Ce jest ściśle związany z efektem Kondo. Masa efektywna elektronów w związkach ciężkofermionowych jest rzędu $m^* \approx 10^3 m_e$ (mas elektronu swobodnego m_e), co uwiadamia się w dużej wartości współczynnika $\gamma \equiv C(T)/T$ w elektronowym cieple właściwym metalu. Współczynnik

$$\gamma \equiv \frac{C}{T} = \frac{V_m k_F k_B^2 m^*}{3\hbar^2}, \quad (2.1)$$

gdzie V_m to objętość molowa, k_F to wektor Fermiego, k_B jest stałą Boltzmana, \hbar - stała plancka, a T jest temperaturą. γ stanowi wkład elektronowy do ciepła właściwego metalu $C = \gamma T + \beta T^3$ i osiąga wartości ~ 100 ($mJmol^{-1}K^{-2}$). Wzrost masy efektywnej prowadzi również do zwiększenia niezależnej od temperatury podatności paramagnetycznej Pauliego χ_P . W oporze elektrycznym $\rho(T) \sim AT^2$ obserwuje się zwiększoną wartość współczynnika A , który jest proporcjonalny do kwadratu gęstości stanów na poziomie Fermiego. Zależność pomiędzy podatnością Pauliego, a ciepłem właściwym opisuje współczynnik Wilsona:

$$R_w = \frac{\pi^2 k_B \chi_P}{3\mu_0 \mu_B^2 \gamma} \quad (2.2)$$

Współczynniki γ i A wiąże relacja Kodawakiego-Woodsa $A/\gamma^2 \sim 10^{-5} \mu\Omega cm \frac{molK}{mJ}^2$. Do klasycznych układów ciężkofermionowych zaliczane są związki $CeAl_3$ [12, 31, 32, 33], $CeCu_2Si_2$ [33, 34, 35], jak również $CeCu_6$ [13], $YbAl_3$ [36, 37, 38], UPt_3 [25, 39, 40], czy UBe_{13} [41, 42]. Badania i wyjaśnienie ich własności są przełomowe dla fizyki fazy skondensowanej ostatnich 30 lat.

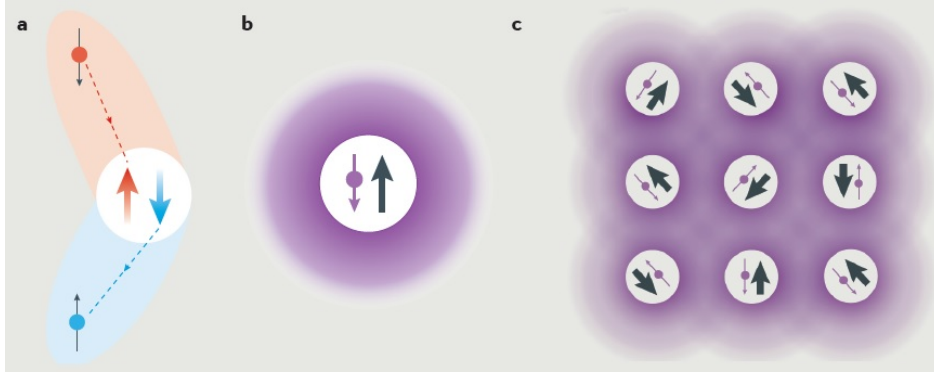
2.2 Efekt pojedynczej domieszki Kondo i sieć Kondo

Efekt Kondo opisuje zjawisko wzrostu przekroju czynnego na elastyczne rozpraszanie w metalach paramagnetycznych zawierających domieszki magnetyczne nieoddziałujące ze sobą w zakresie temperatur $T < T_K$, gdzie T_K jest temperaturą Kondo. Za występowanie tej anomalii odpowiedzialne jest oddziaływanie wymienne pomiędzy elektronami przewodnictwa a spinem domieszki magnetycznej; opisane Hamiltonianem Heisenberga $\mathcal{H} = -2J\vec{S}\vec{s}$, gdzie J (całka wymiany) charakteryzuje sprzężenie pomiędzy spinem domieszki \vec{S} a spinem elektronu przewodnictwa \vec{s} [43]. W efekcie tym występuje zjawisko „spin-flip” w którym całkowity spin rozproszonych elektronów przewodnictwa i zlokalizowanych (d lub f) elektronów jest zachowany, jak pokazano w części a rysunku 2.1.

Pojawienie się minimum w oporności $\rho(T)$ związane jest z istnieniem zlokalizowanych momentów magnetycznych na atomach domieszki. Kondo [1] w drugim przybliżeniu rachunku zaburzeń wykazał, że wkład do oporności właściwej z rozproszeń na magnetycznej domieszce wynosi:

$$\rho_s = c\rho_M[1 + \frac{3zJ}{E_f} \ln T] = c\rho_0 - c\rho_1 \ln T \quad (2.3)$$

gdzie $J < 0$ oznacza energię wymiany, z - liczbę najbliższych sąsiadów, c - koncentrację,



Rysunek 2.1: a - efekt pojedynczej domieszki Kondo, b - utworzony singletowy stan Kondo, c - sieć Kondo, (rysunek za pracą [43])

a ρ_M jest miarą siły rozpraszania wymiennego. Dla ujemnych wartości J opór spinowy rośnie z obniżaniem temperatury ponieważ fononowy wkład do oporu elektrycznego zależy jak T^5 , wtedy całkowita oporność właściwa to

$$\rho = aT^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \ln T \quad (2.4)$$

Oporność $\rho(T)$ osiągnie minimum dla warunku,

$$d\rho/dT = 5aT^4 - s\rho_1/T = 0 \quad (2.5)$$

w temperaturze,

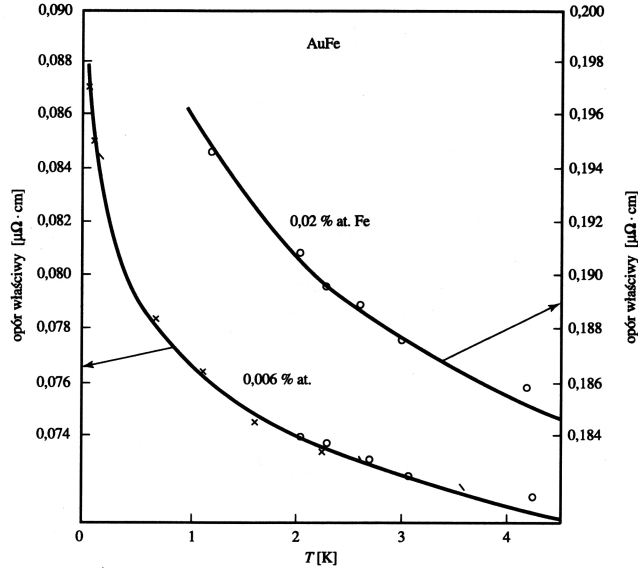
$$T_{min} = (c\rho_1/5a)^{1/5} \quad (2.6)$$

Temperatura, w której opór właściwy jest minimalny, zależy od koncentracji domieszek magnetycznych w postaci funkcji potęgowej o wykładniku 1/5.

Przy temperaturach znacznie przewyższających temperaturę Kondo T_K , efektywny parametr sprzężenia J jest zanedbywalnie mały ($J \ll 0$); podczas gdy efekt wzrasta znacząco po ochłodzeniu do temperatury znacznie poniżej T_K . W rezultacie zlokalizowany spin (widoczny na rysunku 2.1 jako grubsza szara strzałka) jest całkowicie ekranowany przez elektrony przewodnictwa (wypadkowy spin reprezentowany jest przez purpurowe strzałki), tworząc w granicy $T \rightarrow 0$ stan singletowy Kondo (część b rysunku 2.1). Superpozycja singletów Kondo opisuje niemagnetyczny stan podstawowy pojedynczej domieszki Kondo.

W sieci krystalicznej związków międzymetalicznych na bazie np. Ce, periodycznie rozłożone „domieszki Kondo” tworzą sieć Kondo. W zakresie $T \gg T_K$ zachowanie sieci Kondo jest podobne do efektu domieszki Kondo. W odróżnieniu, w zakresie $T < T_K$ obserwuje się efekt koherentnego rozpraszania.

Odwołując się do twierdzenia Blocha, sieć Kondo to stan podstawowy periodycznej



Rysunek 2.2: Wzrost oporu elektrycznego w niskich temperaturach stopu złota rozcieńczonego żelazem. Porównanie wyników doświadczalnych D. K. C. MacDonalda, W. B. Pearsona i I. M. Templetona i teoretycznych J. Kondo [1, 45]

struktury rozpraszającej Kondo i może być rozważana jako „fala Blocha”. Oznacza to, że znacznie poniżej T_K , różne fale rozproszone - które są niezależne powyżej T_K , stają się koherentnie nałożone i nabywają okresowości sieci krystalicznej (część c rysunku 2.1).

2.3 Model Andersona

Model Andersona zapisany jest za pomocą Hamiltonianu (2.7) i używany do opisu domieszek magnetycznych w metalach [46]. Często stosuje się go do opisu układów Kondo, takich jak ciężkiefermiony i izolatory Kondo. W swojej najprostszej postaci model zawiera część opisującą energię kinetyczną elektronów przewodnictwa, oraz oddziaływanie Coulomba. Hamiltonian (2.7) modeluje poziomy energetyczne domieszek magnetycznych, wprowadzając hybrydyzację, pomiędzy elektronami przewodnictwa i zlokalizowanymi stanami domieszki, w wyniku mieszania się orbitali. Dla modelu pojedynczej domieszki Hamiltonian przybiera formę

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \epsilon_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_{j,\sigma} \epsilon_j c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j'\sigma} + \sum_{j,\sigma} (V_j f_{\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + V_j^* c_{j\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}) + U f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\uparrow} f_{\downarrow}^{\dagger} f_{\downarrow}, \quad (2.7)$$

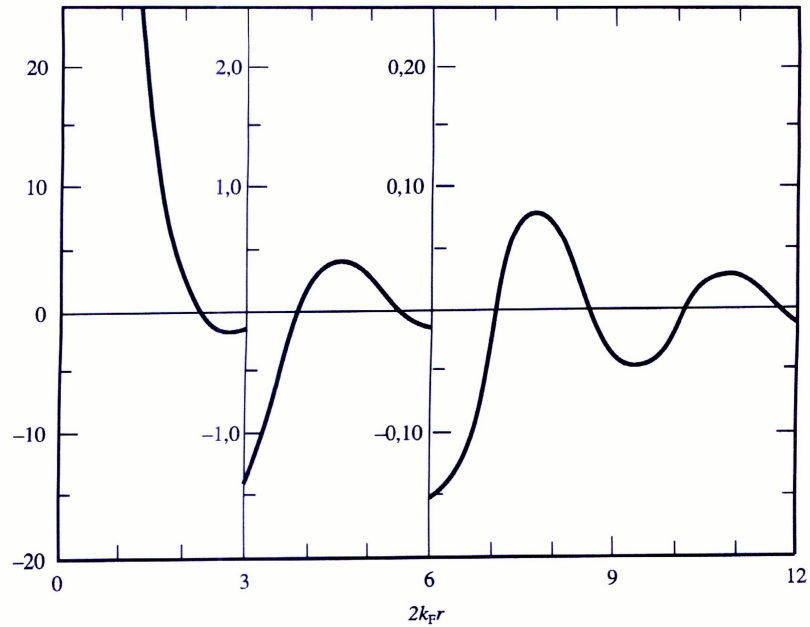
gdzie operator f odpowiada operatorowi anihilacji, a c odpowiada operatorowi anihilacji elektronów przewodnictwa, σ oznacza spin. Lokalne oddziaływanie Coulomba

wyraża energia U , a ϵ_f i ϵ_j to energia stanu związanego domieszki i energia elektronu przewodnictwa. Istotną cechą tego modelu jest pojęcie hybrydyzacji V , pozwala ono modelować ruch f-elektronów w ciężkich-fermionach, chociaż odległość pomiędzy poziomami f-elektronów i elektronów przewodnictwa jest większe od górnego limitu Hill'a [46]. W związkach ciężkofermionowych, w przypadku sieci Kondo, odpowiedni do opisu fizyki jest periodyczny model Andersona:

$$\mathcal{H} = \sum_{j\sigma} \epsilon_f f_{j\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + \sum_{(j,j')\sigma} t_{jj'} c_{j\sigma}^\dagger c_{j'\sigma} + \sum_{j,\sigma} (V_j f_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + V_j^* c_{j\sigma}^\dagger f_{j\sigma}) + U \sum_j f_{j\uparrow}^\dagger f_{j\uparrow} f_{j\downarrow}^\dagger f_{j\downarrow}. \quad (2.8)$$

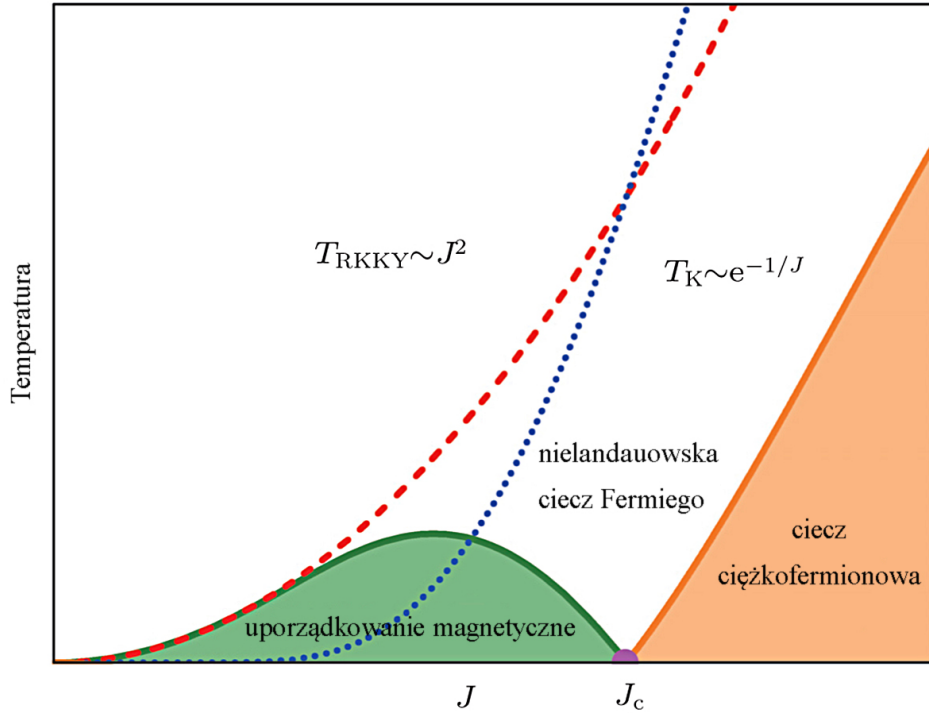
2.4 Kwantowa krytyczność

Kwantową krytyczność, obserwuje się gdy materiał poddawany jest ciągłemu przejściu fazowemu (na przykład, z fazy magnetycznie uporządkowanej w fazę Landauowskiej Cieczy Fermiego), w temperaturze zera bezwzględnej [30]. W większości z ciężkofermionowych związków antyferromagnetyczne oddziaływanie pomiędzy lokalnymi momentami magnetycznymi jest opisane oddziaływaniem dalekozasięgowym RKKY, (Ruderman Kasuya Kitel Yoshida) które zależy, podobnie jak oddziaływanie typu Kondo, od gęstości stanów na poziomie Fermiego i parametru sprzężenia J [44, 47]. Te dwa zjawiska fizyczne (Kondo i RKKY) są w bezpośredniej konkurencji między



Rysunek 2.3: Namagnesowanie gazu Fermiego swobodnych elektronów w temperaturze $T=0$ K w sąsiedztwie momentu magnetycznego znajdującego się w początku układu współrzędnych $r=0$ [44].

sobą i w zależności od tego, które dominuje, formuje się stan magnetyczny lub stan cieczy Fermiego. Rywalizacja pomiędzy mechanizmem Kondo i RKKY jest zrównoważona



Rysunek 2.4: Diagram fazowy zaproponowany przez profesora Sebastiana Doniacha z Uniwersytetu Stanforda [48]. Przedstawia zależność parametru sprzężenia J od temperatury. Na rysunku widoczne są też przybliżone zależności matematyczne (temperatury od parametru sprzężenia), kolejno dla procesu RKKY (T_{RKKY}) oraz Kondo (T_K). Zaznaczony na diagramie punkt J_c oznacza kwantowy punkt krytyczny w temperaturze zera bezwzględnego [49].

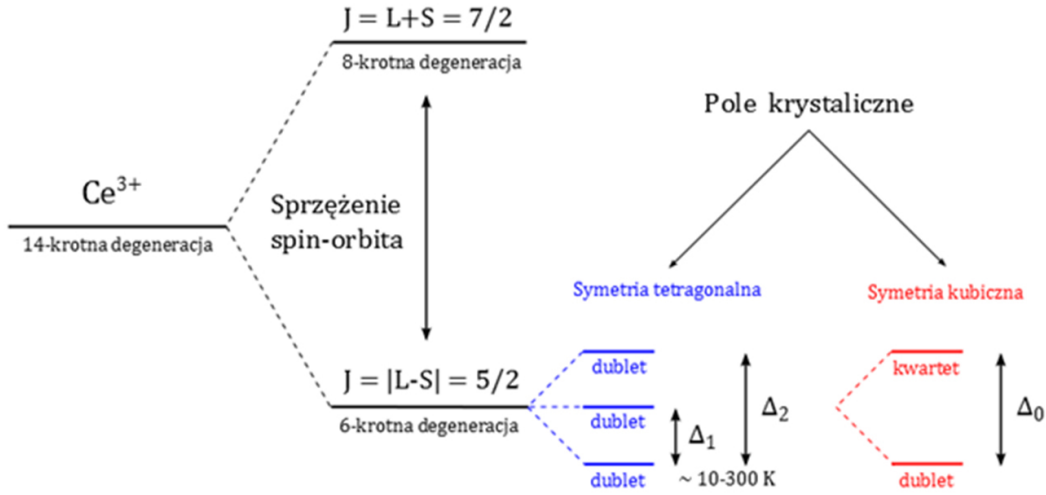
w kwantowym punkcie krytycznym (QCP). Wymuszenie ciągłego przejścia fazowego pomiędzy dwoma konkurującymi stanami materii powoduje pojawienie się krytycznych kwantowych fluktuacji. W obecności QCP jest stan nielandauowskiej cieczy Fermiego (non-Landau Fermi Liquid) NFL. W zakresie NFL wielkości fizyczne: podatność magnetyczna χ , współczynnik elektronowego ciepła właściwego $\gamma \equiv C(T)/T$ są w bardzo niskich temperaturach rozbieżne, a oporności $\rho \sim T^n$, gdzie $n \neq 2$.

2.5 Pole krystaliczne jonów Ce

W zerowym zewnętrznym polu magnetycznym poziom energetyczny jonu jest $(2J+1)$ krotnie zdegenerowany. W rzeczywistym kryształ, degeneracja może ulec całkowitemu lub częściowemu zniesieniu przez lokalne pole elektryczne, które łamie rotacyjną symetrię jonu [50].

W przypadku jonów Ce^{3+} , podstawowy multiplet $(2J+1)$ jest 14-krotnie zdegenero-

wany i rozszczepiony przez sprzężenie spinowo-orbitalne na dwa poziomy $J = L + S = 7/2$ i $J = |L - S| = 5/2$ rozdzielone energią rzędu 0.2 eV. W zakresie niskich temperatur poziomem podstawowym jonów Ce^{3+} jest multiplet $J = |L - S| = 5/2$. W polu krystalicznym ligandów, zniesiona jest osiowa degeneracja stanu podstawowego jonów Ce^{3+} . Na Rys. [2.5] przedstawiony został schemat ilustrujący multipletowość poziomów energetycznych jonu Ce^{3+} w przypadku pól krystalicznych o symetrii tetragonalnej i regularnej.



Rysunek 2.5: Degeneracja poziomów energetycznych jonu Ce^{3+} .

Rozszczepienie poziomów energetycznych w polu krystalicznym ma istotny wpływ na temperaturowe zależności wielkości fizycznych takich jak podatność magnetyczna, ciepło właściwe, czy opór elektryczny. Wzrost ciepła właściwego w niskich temperaturach wynikający z anomalii Schottky'ego opisuje następujące wyrażenie [51]:

$$C_{Sch} = \frac{R}{Z} \left[\sum_i g_i (\beta \Delta_i)^2 e^{-\beta \Delta_i} - \frac{1}{Z} \left(\sum_i g_i \beta \Delta_i e^{-\beta \Delta_i} \right)^2 \right], \quad (2.9)$$

gdzie: R – stała gazowa, Z – liczba atomowa, $\beta = 1/k_B T$ (k_B – stała Boltzmanna), g_i – czynnik Landego, a sumowanie następuje po wszystkich dostępnych stanach $\Delta_i = E_i - E_0$ (wartość energii względem stanu podstawowego). Udział pola elektrycznego w podatności magnetycznej możemy zapisać przy pomocy formuły Van Vlecka [52]:

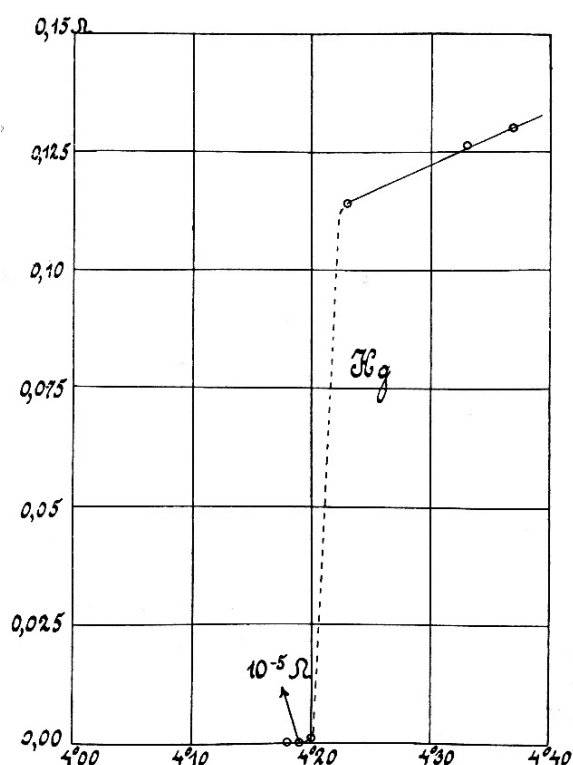
$$\chi_{CEF} = \frac{N \mu_B^2}{k_B} \left[\frac{\sum_i \left(\frac{a_i}{T} + b_i \right) e^{-\beta \Delta_i}}{\sum_i e^{-\beta \Delta_i}} \right], \quad (2.10)$$

gdzie μ_B to magneton Bohra, $\frac{a_i}{T}$ jest związane z trwałym momentem magnetycznym, a b_i to stała związana z polaryzacją wywołaną przez zewnętrzne pole magnetyczne [53]. Parametry pola krystalicznego można wyznaczyć z pomiarów podatności magnetycznej, rezonansu spinowego, ciepła właściwego czy nieelastycznego rozpraszania

neutronów [54]. Wykazałem, że najlepsze dopasowanie zależności (2.11) i (2.12) do pomierzonych danych ciepła właściwego i podatności magnetycznej dla $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, jest dla symetrii tetragonalnej otoczenia jonów Ce. Ma to bezpośredni związek z deformacją sieci widocznej poniżej temperatury $T_D \approx 160\text{K}$ dla większości układów typu $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, gdzie M to metal typu d.

2.6 Nadprzewodnictwo

Nadprzewodnictwo zostało odkryte w 1911 roku przez Kamerlingha Onnesa holenderskiego naukowca pracującego na Uniwersytecie w Leiden. Jego oryginalna praca dotyczyła niskotemperaturowych badań metali, w tym rtęci, w której wykrył stan nadprzewodzący [55, 56].

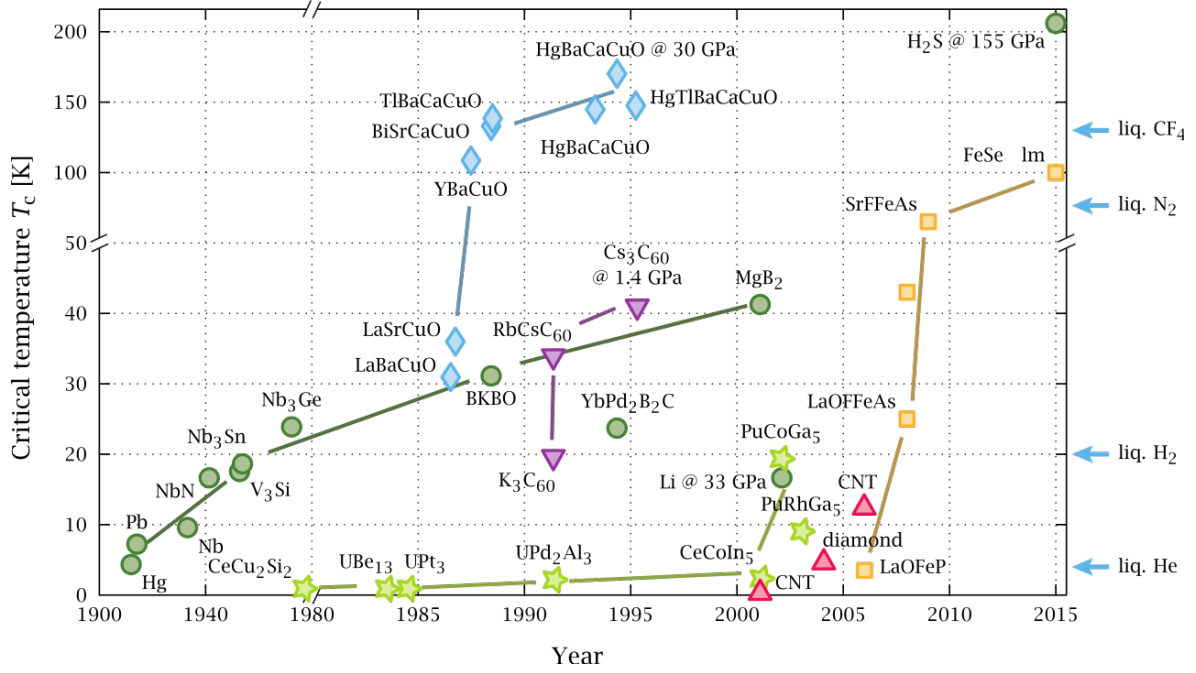


Rysunek 2.6: Wykres oporu elektrycznego i temperatury dla czystej rtęci pochodzący z oryginalnej pracy K. Onnesa.

Tylko kilka czystych pierwiastków wykazuje nadprzewodnictwo Glin (Al), Ind (In), Cyna (Sn), Rtęć (Hg), Tantal (Ta), Vanad (V), Ołów (Pb) oraz Niob (Nb). Dziś wiemy jak wiele materiałów, w tym silnie skorelowanych, zawierających pierwiastki z grupy ziem rzadkich z niezapełnioną powłoką f-elektronową wykazuje nadprzewodnictwo [57, 58, 59]. Rysunek 2.7 obrazuje jak ogromny postęp w tej dziedzinie został poczyniony.

Nadprzewodnictwo charakteryzuje temperatura krytyczna T_C , w której zanika opór

elektryczny danego materiału, towarzyszy temu efekt Meissnera [60]. Ze względu na własności fizyczne nadprzewodniki dzielimy na I rodzaju i II rodzaju. Nadprzewodniki I rodzaju charakteryzują się tym, że pole magnetyczne dla wartości krytycznej H_C niszczy nadprzewodnictwo i powraca normalny metaliczny charakter materiału [46]. Nadprzewodniki drugiego rodzaju charakteryzują się tym, że dla pewnej wartości pola magnetycznego do wnętrza nadprzewodnika wnikają wiry magnetyczne odpowiadające wartości pojedynczego kwantu strumienia magnetycznego $\Phi_0 = h/2e$. Podstawową



Rysunek 2.7: Diagram zestawiający nadprzewodniki w funkcji temperatury krytycznej od roku odkrycia. Na diagramie zaznaczono nadprzewodniki wysoko temperaturowe, klasyczne (BCS), organiczne i nadprzewodzące odmiany alotropowe węgla. Gwiazdką oznaczono nadprzewodniki niekonwencjonalne, w tym ciężkofermionowe.

teorią opisującą nadprzewodnictwo jest teoria zaproponowana przez Johna Bardeena, Leona Coopera i Johna Schrieffera (BCS) [61], wyjaśniająca mechanizm powstania zjawiska nadprzewodnictwa. W teorii BCS przyjęto, że elektrony muszą łączyć się w pary Coopera tak aby nie został złamany zakaz Pauliego dla fermionów. Częstki o spinie $S = 1/2$ nie mogą znajdować się w tym samym stanie energetycznym i dalej nie mogą mieć takich samych liczb kwantowych; oznacza to, że prąd nadprzewodzący jest prądem bozonowym. Para Coopera reprezentuje stan związany dwóch fermionów przyciągających się wzajemnie i umieszczonych w pobliżu powierzchni Fermiego. Za parowanie elektronów odpowiadają drgania sieci krystalicznej - fonony. Stan pary Coopera może być opisany za pomocą ogólnych zasad kwantowych. Jeśli mamy gaz fermionów z energią względną cząstek $\epsilon_k - \mu = \hbar^2(k^2 - k_F^2)/2m^*$, wtedy zmiana tej energii może być

wyrażona w postaci:

$$\delta\epsilon_k = \delta(\epsilon_k - \mu) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k + k_F) \approx \frac{\hbar^2 k_F}{m^*} \delta k. \quad (2.11)$$

Definiując prędkość Fermiego jako $v_f = \hbar k_F / m^*$ i stosując zasadę nieoznaczności $\hbar \delta k \delta x = \hbar \delta k_F \xi = \hbar$ oraz biorąc $\delta\epsilon_k \approx \Delta/2$ otrzymujemy relację

$$\Delta = \frac{2\hbar v_F}{\xi} \rightarrow \xi = \frac{2\hbar v_F}{\Delta}. \quad (2.12)$$

Oszacowując temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący jako $\Delta \approx k_B T_C$, otrzymujemy

$$\xi = \frac{2\hbar v_F}{k_B T_C}. \quad (2.13)$$

Jest to rozmiar pary Coopera, który nazywamy *długością koherencji*.

Nowy okres w badaniach nadprzewodnictwa rozpoczął się z wykryciem niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa w związkach ceru przez F. Steglicha [3] i współpracowników w 1979 oraz nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego przez H. G. Bednorza i K. A. Müllera w 1986 [4].

2.7 Fale gęstości ładunku

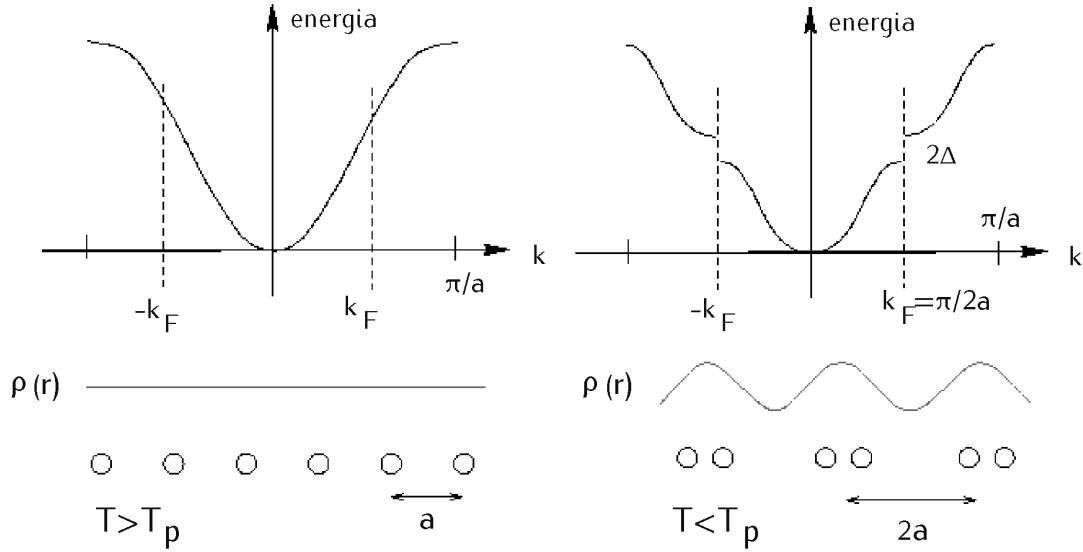
Fala gęstości ładunku (CDW) jest uporządkowaną cieczą fermionową [62]. Elektron-y w obrębie CDW tworzą falę stojącą i kolektywnie przenoszą ładunek [63]. Może być postrzegana jako kombinacja dwóch nakładających się fal poruszających się w przeciwnych kierunkach. W metalicznych kryształach gęstość ładunku jest modulowana przestrzennie. CDW towarzyszy okresowa dystorsja, a jej przejawem jest powstanie nadstruktury, która może być obserwowana metodami dyfrakcyjnymi [64, 65, 66, 67, 68]. Spin elektronów także jest przestrzennie modulowany. Fala gęstości spinowej (SDW) opisana jest jako dwie fale gęstości ładunku dla pasm „spin-up” i „spin-down”, których modulacja fazowa wynosi 180° .

Fale gęstości ładunku w najprostszym quasi-jednowymiarowym przypadku opisuje twierdzenie Perielsa [69]. Fröhlich rozważa CDW jako silnie zdelokalizowane elektrony słabo oddziałujące między sobą wzdłuż łańcucha atomów [70].

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x - \phi) \quad (2.14)$$

$\rho(x)$, jest funkcją gęstości stanów elektronowych zależną od położenia, k_F wektorem falowym Fermiego, a ϕ to przesunięcie fazowe. Metal może minimalizować swoją energię poprzez osiągnięcie uporządkowania ładunkowego (CDW order). Modulacja fali CDW

ma długość $\lambda_C = \pi/k_F$ i powoduje powstanie wąskiej przerwy energetycznej na powierzchni Fermiego $k = \pm k_F$ [71]. Fale gęstości ładunku i ich dynamika [72, 73] są



Rysunek 2.8: Formowanie się przerwy energetycznej w liniowym modelu fali gęstości ładunku. Gdzie T_p to temperatura Peierlsa. Poniżej tej temperatury dochodzi do uporządkowania ładunkowego (CDW order).

intensywnie badane ze względu na jej występowanie w znanych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych YBaCuO, LaBaCuO [22, 23, 24, 26, 27]. Fluktuacje ładunkowe mogą być odpowiedzialne za parowanie elektronów w nadprzewodnikach niekonwencjonalnych i wysokotemperaturowych.

Dynamikę CDW można badać metodami ultraszybkiej dyfrakcji elektronów (w rozdzielczości czasowej rzędu $1ps = 10^{-12}s$). [64, 65, 66, 74]. CDW można też badać metodami dyfrakcji promieni Rentgenowskich [62, 68].

Rozdział 3

Omówienie programu DISTorX

„There are two ways of constructing a software design. One way is to make it so simple that there are obviously no deficiencies. And the other way is to make it so complicated that there are no obvious deficiencies.”

Charles Hoare

3.1 Podstawy koncepcyjne

Na potrzeby badań naukowych, w tym na potrzeby wyjaśnienia pochodzenia i określenia symetrii nadstruktury widocznej w eksperymentach niskotemperaturowej proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej w związkach $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ gdzie $\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$; stworzony został program komputerowy DISTorX. Motywacją do napisania programu było znalezienie takich parametrów deformacji (dystorsji) komórki elementarnej, która odzwierciedlałaby widoczne w eksperymencie piki pochodzące od nadstruktury. Problem związany ze znalezieniem właściwej symetrii i ułożenia atomów w nadstrukturze z diagramów dyfrakcyjnych, jest problemem bardzo skomplikowanym. Zasadniczo sprowadza się do próby odgadnięcia o jakiej symetrii jest nadstruktura, określeniu wszystkich płaszczyzn (hkl) i dopiero potem dopasowaniu położeń atomów poprzez obliczenie położeń (kąta rozpraszania) i intensywności pików. Analiza dyfraktogramów rentgenowskich opiera się na znajdowaniu odpowiednich wzorców w bazie danych o istniejących strukturach takich jak Crystallography Open Database (COD) [75] czy baza danych International Center for Diffraction Data (ICDD) [76]. Ogromny wielopokoleniowy wkład pracy został włożony do stworzenia tych baz danych gdy „odgadywano” symetrię i struktury dziesiątek tysięcy istniejących związków chemicznych.

Pierwszym problemem przy analizie danych wejściowych jest ilość możliwych kombinacji przestawień atomów. Dla związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ możemy mieć nawet 120 pozycji atomów określonych przez trzy współrzędne kartezjańskie (x, y, z). W przypadku gdy

chcemy mieć pełną kontrolę nad deformacją komórki elementarnej nie można rozważać tylko atomów bazy i generować pozycji atomowych przez operację symetrii; dlatego rozważamy tylko grupę przestrzenną $P1$. Biorąc pod uwagę fakt, że w pierwszej kolejności rozważa się nadstrukturę jako podwojoną komórkę elementarną struktury podstawowej [77] problem znacznie się komplikuje. Potrzebna była odpowiednia koncepcja, biorąc pod uwagę ilość atomów w komórce, jej wielkość i ilość kombinacji. Dlatego program pozwala na modyfikacje podsięci, rodzajów atomów. Inaczej mówiąc umożliwia przemieszczanie całej grupy zadanego pierwiastka np. ceru (lub kilku grup). Podstawową funkcjonalnością jest możliwość modyfikowania podgrup lub całej komórki elementarnej za pomocą zadanej przez użytkownika dowolnej funkcji. Dla każdego wyróżnionego kierunku krystalograficznego (a, b, c), użytkownik może wprowadzić inną funkcję. Takie rozwiązanie pozwala na symulowanie ogromnej ilości zjawisk zachodzących w kryształach i bezpośredniej ich weryfikacji poprzez porównanie wyników z eksperymentem (XRD). Na przykład można symulować falę gęstości ładunku modyfikującą położenia atomów, przechodzącą wzdłuż przekątnej kryształu (płaszczyzna (111)). Definiując funkcję zależną od czasu, fazy itp. można modelować dynamikę układu. Co więcej funkcja interaktywnej wizualizacji 3D ma zaimplementowaną bazę pierwiastków wraz z ich rozmiarami automatycznie dostosowując kolor i średnicę danego atomu; pozwala to na porównanie względnych wielkości atomów.

Kod źródłowy programu DISTorX (wszystkie jego moduły), wraz z przykładowym wynikiem działania (wyjściem-output) znajdują się na końcu rozprawy w uzupełnieniu. Kod dostępny jest „on-line” w repozytorium „bitbucket” i w domenie „google sites”, adresy URL znajdują się we wstępie. Pierwsze wyniki badań w oparciu o program DISTorX są zawarte w publikacji stanowiącej podstawę tej rozprawy doktorskiej w dalszej części pracy.

3.2 Wersje oprogramowania

Program został napisany w obiektowym języku programowania Python 2.7 [19]. Obecnie DISTorX dostępny jest w dwóch wersjach. Pierwsza wersja została napisana jako program Python z zaimplementowanym interfejsem użytkownika TKinter oraz modułem wizualizacyjnym VPython [78]. Pierwsza wersja programu niestety posiadała pewne ograniczenia. Rozbudowany interfejs „okienkowy” i moduł wizualizacyjny wymagają odpowiedniej konfiguracji interpretera w systemie operacyjnym użytkownika. Co więcej, program w pierwszej wersji był w stanie tworzyć symulację dyfraktogramów rentgenowskich dla związków zawierających trzy pierwiastki bez ingerencji w kod źródłowy programu, co sprawia, że program nie jest uniwersalny. Kod źródłowy pierwszej wersji dostępny jest w repozytorium „bitbucket”.

Druga wersja programu została napisana w całkowicie innej metodologii, programowania [79]. Program został napisany jako „interaktywny notes” (*.nbipy) korzystając z platformy Jupyter [80]. Dzięki temu program jest niezależny od systemu operacyjnego i konfiguracji urządzenia. Do używania programu potrzebna jest przeglądarka internetowa. Program został zoptymalizowany pod względem wydajności i korzysta tylko z trzech bibliotek Matplotlib [81], NumPy [82] oraz Vpython [78]. Program jest uniwersalny, nie ma ograniczenia na ilość atomów wejściowych w strukturze. Wyniki symulacji są normalizowane do jedności. Profil statystyczny pików dyfrakcyjnych został obliczony przy użyciu funkcji Pseudo-Voigt [83]. Stworzenie programu szybkiego i interaktywnego umożliwiło błyskawiczne graficzne porównania symulacji z eksperymentem zmieniając parametry komórki elementarnej za pomocą „suwaków” (slider) na ekranie komputera, tabletu czy telefonu. Dzięki interaktywnej wizualizacji trójwymiarowej możemy podglądać w jaki sposób modyfikujemy struktury. Program został przetestowany na wielu komputerach i urządzeniach. Wyniki symulacji zostały zweryfikowane przez porównanie ze standardowymi strukturami eksperymentalnymi miedzi, soli kuchennej itp., oraz z symulacjami wykonanymi w powszechnie używanych programach do dyfrakcji rentgenowskiej (FullProf, PowderCell, Mercury, X’pert High Score Plus itp.)

Opublikowany program DISTorX stanowi podstawę do dalszego rozwoju tej metody symulacji dystorsji strukturalnej. DISTorX jest częścią strefy wolnego oprogramowania (open-source), dlatego zezwalam aby każdy mógł modyfikować i dystrybuować kod źródłowy programu, nie naruszając tym praw autorskich.

3.3 Podstawy fizyczne

Podstawa fizyczna głównego modułu programu to teoria rozpraszania promieni rentgenowskich. Promieniowanie X o długości fali $\lambda \approx 1.5 \times 10^{-10}m$ elastycznie rozprasa się na strukturze elektronowej kryształu. Fale padające na kryształ ulegają periodycznemu rozpraszaniu, co prowadzi do konstruktywnej i destruktywnej interferencji. Warunki dyfrakcji są związane z transformacją Fouriera struktury elektronowej [45]. Transformacja Fouriera pozwala na obliczenie zespolonej amplitudy, promieniowania rozproszonego w funkcji wektora elastycznego rozpraszania $\Delta\vec{k}$.

$$A(\Delta\vec{k}) = \int \rho(\vec{x}) e^{-i\Delta\vec{k}\vec{x}} dV_{\vec{x}}, \quad (3.1)$$

gdzie $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ oraz $|\Delta\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$. W symulacji dyfraktogramu musimy zdefiniować wektory w przestrzeni Fouriera (w przestrzeni pędów elektronów), do tego wyznaczamy komórkę elementarną w sieci odwrotnej. Sieć odwrotna z siecią rzeczywistą

związana jest relacją $\vec{a}_i \vec{b}_i = 2\pi \delta_{ij}$. Wektory w sieci odwrotnej \vec{G} są sumą (całkowitych) wektorów bazy \vec{b}_i zdefiniowanych jako:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (3.2)$$

gdzie

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (3.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (3.4)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (3.5)$$

Wszystkie algebraiczne własności wektorów sieci odwrotnej implikują możliwość matematycznego modelowania konstruktywnej i destruktywnej interferencji podczas obliczania zespolonych funkcji eksponencjalnych. Iloczyn dowolnego wektora $\vec{x} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ z wektorem sieci odwrotnej \vec{G} daje:

$$\vec{G} \cdot \vec{x} = 2\pi(ku + kv + lw). \quad (3.6)$$

W szczególnym przypadku \vec{x} równy jest wektorowi \vec{R} zdefiniowanemu jako:

$$\vec{R} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3, \quad (3.7)$$

gdzie m_i są liczbami całkowitymi. Otrzymujemy warunki interferencji

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(m_1u + m_2v + m_3w) = N2\pi, \quad (3.8)$$

gdzie N jest całkowite. Ostatecznie

$$A(\Delta\vec{k}) = \int \rho_{lattice}(\vec{x}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{x}} dV_{\vec{x}}, \quad (3.9)$$

jeśli $\Delta\vec{k} = \vec{G}$, a przeciwnym wypadku amplituda równa jest zeru $A(\Delta\vec{k}) = 0$. Zakładając geometryczny warunek Bragga $\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = \frac{|G|}{4\pi}$ program wyznacza wszystkie wektory rozpraszania sieci odwrotnej indeksowane współczynnikami (hkl) . Innymi słowy wyznaczamy dziedzinę funkcji dyfraktogramu. Następnie program wyznacza czynniki atomowe pierwiastków zadanej struktury. Jest to funkcja zależna od tablicowych wartości 9 współczynników wyznaczonych empirycznie odpowiadających za zdolność rozpraszania promieniowania X danego pierwiastka [84].

$$f = \sum_{n=1}^m a_{(2n)} \exp[-a_{(2n+1)}y^2], \quad (3.10)$$

gdzie $y = k/4\pi$ oraz k reprezentują długość wektora sieci odwrotnej. Program tablicowe wartości stałych (a) wchodzących w skład funkcji f ma zaimplementowane w kodzie. Jest to spowodowane koniecznością optymalizacji (przyspieszenia działania programu). Wywołanie funkcji warunkowej trwa krócej niż odwołanie się do pliku zewnętrznego i tworzenie na jego podstawie macierzy porównawczej. W celu osiągnięcia najlepszych rezultatów optymalizacyjnych zostało przetestowane kilka wariantów implementacji obliczeń czynnika atomowego f .

Intensywność pików dyfrakcyjnych jest zdefiniowana jako kwadrat modułu czynnika struktury $I = |F(\vec{G})|^2$ (Structure Factor). Czynn timeruktury jest funkcją zespoloną.

$$F(\vec{G}) = \sum_j f_j(\vec{G}) \exp[i\vec{G}\vec{R}_j], \quad (3.11)$$

sumowanie odbywa się po całej komórce elementarnej. Wartości $|F| = F^*F$ pochodzące z obliczeń mogą być bardzo duże rzędu $\approx 10^9$ w zależności od struktury wejściowej. W celu minimalizowania kosztów obliczeniowych wynikowa intensywność jest normalizowana do jedności. Intensywność aby zgadzała się z wynikami eksperymentalnymi musi być przemnożona przez czynnik geometryczny nazwany czynnikiem polaryzacyjnym Lorentza [85]. Uwzględnia on geometrię eksperymentu $Lp = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$. Skrypt obliczający czynnik polaryzacyjny Lorentza oraz wykres funkcji umieszczony jest w suplementach na końcu rozprawy. Ostatecznie intensywność to:

$$I = |F|^2 * Lp * m, \quad (3.12)$$

gdzie, m oznacza multiplikatywność refleksu. Poszczególne wektory sieci odwrotnej mogą mieć takie same wartości np. refleks $(hkl) = (111) = (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, wynika to z symetrii komórki elementarnej. Dyfraktogramy przeważnie przedstawia się w funkcji kąta rozpraszania 2θ .

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda|\vec{G}|}{4\pi}\right) \quad (3.13)$$

Program zapisuje wszystkie obliczone wartości odpowiednio hkl , 2θ , F , $|F|^2$, I , m . Osobno natomiast jest liczony profil (rozkład statystyczny), na podstawie funkcji Pseudo-Voigt, która jest kombinacją wagową funkcji rozkładu Gaussa i Lorentza. Po wykonaniu symulacji całkowity profil zapisywany jest w osobnym pliku.

Dodatkowo w suplementach na końcu pracy znajduje się kod źródłowy skryptu oraz wykres funkcji dotyczący korekcji szerokości pików. Współczynnik Debeya-Wallera D pozwala określić średnie wychylenie atomów (U) z pozycji położenia równowagi.

$$D = \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin(\theta)^2}{\lambda^2}\right) \quad (3.14)$$

Dodatek ten poszerza możliwości programu DISTorX. Dzięki temu można badać np. wspomniany już efekt rattlingu.

Rozdział 4

Treść publikacji stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej

„It is always the case, with mathematics, that a little direct experience of thinking over things on your own can provide a much deeper understanding than merely reading about them.”

Roger Penrose

Rozdział ten zawiera pełne teksty trzech publikacji naukowych w następującej kolejności:

1. „Charge-density-wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, Rh)”, *Cornell University Library*, arxiv.org/abs/1609.05239 (2017). Jest to „druk z wyprzedzeniem” (preprint) wszystkie ilustracje znajdują się przy końcu publikacji.
2. „Doping effect on the electronic structure and thermodynamic properties in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 235151, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235151.
3. „Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *J. Alloys Compds.* **615** (2014) 921, DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.051](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.051),

Oświadczenia współautorów jako wymóg formalny rozprawy znajdują się w suplemencie na końcu niniejszej pracy.

4.1 Stan Fali Gęstości Ładunku indukowany dystorsją strukturalną w ciężkofermionowym związku $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, Rh)

4.1.1 Streszczenie

W poprzednio opublikowanych pracach przejście strukturalne z fazy regularnej typu $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ do supersieci zostało udokumentowane w temperaturze ≈ 160 K dla serii skutterudyto-podobnych związków $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, gdzie M=Co, Ru, Rh. Wykonano symulację nisko temperaturowych dyfraktogramów XRD uwzględniając dystorsję komórki elementarnej przy pomocy napisanego w tym celu programu komputerowego DISTorX. Zaproponowana metoda do analizy danych eksperymentalnych XRD pozwala otrzymać symulowane dyfraktogramy tylko z danych o położeniu atomów, nie uwzględniając operacji symetrii. Wyznaczona została płaszczyzna krystalograficzna wzdłuż której dochodzi do dystorsji i wytłumaczone zostało prawdopodobne pochodzenie fali gęstości ładunku w tych związkach. Pokazano również, że dystorsja spowodowana Falą Gęstości-Ładunku prowadzi do znaczących zmian w intensywności linii dyfrakcyjnych.

4.1.2 Treść publikacji

Charge-density-wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, Rh).

LECH KALINOWSKI,^{a*} JERZY GORAUS^a AND ANDRZEJ ŚLEBARSKI^a

^a*Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland. E-mail: lkalinowski@us.edu.pl*

Abstract

In previous reports a structural transition from a cubic phase of $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ - type to the superlattice variant has been reported at ~ 160 K for a series of skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds, where M=Co, Ru or Rh. We have simulated the low-temperature XRD diffraction patterns of the distorted unit cell using written for that purpose DISTorX program. The method proposed here for x-ray diffraction analysis obtains the XRD patterns from the atomic positions and allows to investigate crystal structure without imposed symmetry operations. We have indicated crystallographic plane where distortion occurs and explained possible origin of CDW in these materials. We have also shown that distortion caused by the charge density wave leads to significantly changes of the intensity of diffraction lines.

1. Introduction

Filled skutterdites with a chemical formula $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, where R is rare earth atom, M is Co, Ru or Rh, have been extensively investigated due to their diverse heavy

fermion properties, also including interesting interplay of superconductivity and magnetic order and thermoelectric properties closely related to the cage-type structure (Aoki et al. 2005, Maple 2005, Sales 2003). The Sn1 ions form a bcc structure in the $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ - type compounds. Each Sn1 atom is surrounded by 12 pnictogen Sn2 ions forming slightly distorted icosahedron, and eight transition elements forming a cube. Each atom M is located inside $\text{M}(\text{Sn}2)_6$ trigonal prism, while R atom centers $\text{R}(\text{Sn}2)_{12}$ cuboctahedra. The recent density functional calculations (Gamża et al. 2008, Zhong et al. 2009) showed high charge density accumulation between metal M and Sn2 atoms, which implies a strong covalent bonding interaction. It has been shown (Ślebarski et al. 2012) that even a small change of local symmetry, e. g., of the $\text{M}(\text{Sn}2)_6$ and $\text{R}(\text{Sn}2)_{12}$ cages, generated by small deformation of the Sn_{12} icosahedra can lead to variation in the charge density of metal M and R ions. The slight structural deformation of the $\text{R}(\text{Sn}2)_{12}$ cage also changes the symmetry of crystal electric field (CEF), which is evidently observed in the specific heat and magnetic susceptibility data (Ślebarski et al. 2014a). Generally, the strong covalent bonding in R-based skutterudite-related compounds can be a key mechanism in the variety of unusual properties (Goto et al. 2005; Thomas et al. 2006). In particular, the heavy fermion properties for R=Ce (Ślebarski et al. 2012), superconductivity with novel structural quantum critical point (QCP) for R=La (Klintberg et al. 2012, Ślebarski et al. 2014c, Chenng et al. 2016), and strong electronic correlation have attracted considerable attention, due to the electronic structure and cage-type crystal structure. A detailed investigations and empirical analysis suggest that structural distortion, which is observed at $T_D \sim 160$ K in most of these compounds (Lue et al. 2012, Cheung et al. 2016), has tremendous influence on the electronic structure of the system (Ślebarski & Goraus 2013, Ślebarski et al. 2014b). Moreover, strong electron correlations induce anomalous behavior of the low temperature specific heat with characteristic $C(T)$ dependences. For cubic CEF

the ground state of Ce - 4f level should be properly described by two degenerate energy states, the lowest doublet and the highest quartet, or inversely. It was shown experimentally that the distortion of the Ce cubic cages induces the change of CEF effect, and the best description of the ground state properties can be obtained for the CEF with tetragonal symmetry (Ślebarski et al. 2014a). The La counterparts are BCS superconductors (Ślebarski et al. 2014c) with hypothetical structural quantum critical point at high external pressure of about 20 GPa. Strongly correlated electronic systems (SCES), e. g., $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ exhibit, the presence of charge density wave, with accompanying structural distortion (Lue et al. 2012). Here we present the low temperature x-ray diffraction patterns and the simulated ones, considering structural distortion caused by charge density wave. This structural phase transition has also been observed recently at $T_D \sim 160$ K for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ compounds (Ślebarski & Goraus 2013) with similar to CDW-type ordering suggested by Song et al. 2003. Here, we investigate the effect of CDW structural change on diffraction patterns of the series of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. This procedure gives us a chance to compare and verify a model structure with the experimental data. We also determined the crystallographic planes responsible for the structural distortion in $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, assuming that the amplitude of CDW could be a reason of structural disorder. The observed structural disorder seems to be essential to understand competition between superconductivity and CDW in family of La-based $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds (Balseiro & Falicov 1979), as well as the nature of structural quantum phase transitions at $T_D \rightarrow 0$.

2. Experimental Details

Polycrystalline samples $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{M}=\text{Co}$, Ru and Rh , have been prepared by arc melting of the pure elements on water-cooled copper hearth in a high-purity argon atmosphere with an Al getter. Samples were remelted several times to favor homo-

geneity and annealed at 870°C for 14 days. All samples were carefully examined by x-ray-diffraction analysis at room temperature and appeared as single phase with a cubic structure (space group $Pm\bar{3}n$). Low temperature x-ray diffraction was performed using the high-resolution diffractometer Empyrean PANalitical B. V. with low temperature detector TTK 450 Anton-Paar. Refinements of Bragg peaks in the scattering angle range $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ yield the lattice parameter a for each compound with the accuracy higher than $2 \times 10^{-4} \text{\AA}$. Stoichiometry of the samples were checked by x-ray fluorescence spectrometer ZSX Primus II Rigaku (EDXRF) equipped with x-ray tube with rhodium anode. X-ray photoelectron spectra (XPS) were obtained with monochromatized Al K_{α} radiation at room temperature using a PHI 5700 ESCA spectrometer. XPS survey analysis and XRF results, confirm small deviation of nominal composition at the level $\sim 1\%$.

3. CDW simulation method

Optimization of input structure was based on Hellmann-Feynman theorem (Wu & Van Voorhis 2005, Hine et al. 2011), applied with DFT calculation method. The structures were visualized using VESTA program (Momma & Izumi 2008). XRD Ritveld analysis was accomplished using commercial licenced Xpert High Score Plus program. XRD simulations are based on Bragg and Laue's and Fourier's theoretical basis of solid state physics. DISTorX computer program used to simulate XRD patterns was written in Python 2.7 programming language (Python Software Foundation 2001) using "pylab", "numpy" and "cmath" libraries. Visualization module (Scherer et al. 2000) of simulation program was also helpful in identification of atomic positions, and animated model of CDW distortion. Simulated x-ray patterns are displayed using "matplotlib" library (Hunter 2007) with dynamic plot module, where XRD patterns are dynamically changed with the changes of CDW amplitude as animation.

All modules are connected using "Tkinter" graphical user interface (GUI) to manage simulation results and to simplify the entry method of initial parameters. Our program DISTorX is published in the on-line repository (Kalinowski 2016). Line profile was introduced as Pseudo-Voigt distribution function. XRD patterns simulated with DISTorX were compared with other well respected software programs, namely: Full Prof package (Rodriguez-Carvajal 1993), Powder Cell (Kraus & Nolze 1996) and Mercury (Macrae et al. 2008) programs. Experimental diffraction patterns were refined by Rietveld method for $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ at 300 K and 85 K, the results are presented in Table 1. Refined lattice parameters are used in CDW distortion simulation. The model implies change in positions of atoms' across c crystal axis. Changes in environment of the R atom lead to strong reconstruction of the Fermi level and the electronic structure, as was shown in previous reports (Ślebarski & Goraus 2013, Ślebarski et al. 2014b). We assumed presence of the charge accumulation in the (0 0 1) planes near Ce atoms. In order to achieve that charge accumulation one has to consider a primitive unit cell with doubled lattice parameter c . The considered distortion also explains the observed superlattice peaks in the XRD patterns. In that case, two Ce atoms are located directly in the middle of the modified unit cell. We modeled the distortion with

$$Z_N(i) = Z(i) + A \cos(2\pi Z(i)), \quad (1)$$

where, $Z_N(i)$ represents new z Cartesian coordinate of i^{th} atom, $Z(i)$ is an old z coordinate of an atom and A is an amplitude of the charge density wave. Figure 1 shows the structural distortion for the modified unit cell. In this model the Ce-atom positions are stable, while M and Sn atoms have a degree of freedom and can be shifted. Our program generates XRD patterns from direct Cartesian (x, y, z) positions of atoms, treating input structures as $P1$ symmetry. This allows us to study structures without imposed symmetry operations and thus, allows to generate diffraction patterns

with arbitrarily determines distortion. DISTorX computes all possible diffraction lines, both, caused by distortion and coming from the parent $Pm\bar{3}n$ structure of the base compound. Atomic form factors were applied as a function of tabulated parameters a_n of x-ray scattering ability of elements (Brown et al. 2006)

$$f = \sum_{n=1}^m a_{(2n)} \exp[-a_{(2n+1)}y^2], \quad (2)$$

where $y = k/4\pi$, and k represent the length of reciprocal lattice vector. Structure factors were calculated to obtain the intensities of the diffraction lines and

$$I = |F|^2 * \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (3)$$

where the structural F-factor is multiplied by the Lorentz polarization factor.

The simulated diffraction patterns were obtained for different $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds independently from: Full-Prof, Powder-Cell and Mercury to compare, if each of them gives similar result and compared to the pattern generated by DISTorX. All the simulated patterns showed similar and good enough match to the experimental data.

DISTorX code was written in a procedural programming manner. This allows to use parts of code separately and provide to run only XRD simulation functions using web based python interpreter like Jupyter (Jupyter 2016) or Sage (Stein & Joyner 2005). The same programming manner is applied to other parts of a program like as simulation of CDW or visualization part. This type of programming method gives us thoroughly independent code of the operation system. Program DISTorX, was tested either on Windows operation systems (Windows 7, 8, 8.1, 10) and Linux distributions (Gento, Linux Mint). Figure 2 shows graphical user interface (GUI) of written program. Left side includes access to the main functions, and simulation-experiment comparison module. The right side of the window shows parameters input and buttons providing to functions like normalization of experimental-simulation intensities. Figure 3 shows schematic operation of the program.

4. Results and Discussion

The simulation obtained on the optimized and doubled unit cell with applied CDW distortion gives an additional $2\theta \sim 24.3^\circ$ reflection, which is not present in other simulated patterns generated from the base atomic Wyckoff positions with applied symmetry operations. This superlattice diffraction line well interprets the XRD pattern obtained at the temperatures lower than T_D in the $2\theta < 40^\circ$ diffraction angles. That could confirm the presence of superlattice variant with double c lattice parameter visible in experiment, and confirms that the structural phase transition might be caused by charge density wave. Now we discuss the distortion lattice plane in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, visible in low temperature diffraction pattern and determined on the base of DIS-TorX programme. Figure 4 compares the XRD patterns of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, obtained respectively at $T = 300$ K and $T = 85$ K. At 85 K the additional peak is clearly visible in the all diffraction patterns at $2\theta \sim 24.2^\circ$. Moreover, the change of its intensity is strongly M dependent, and has a maximum value for Rh. In case of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ the XRD pattern at 85 K exhibits also another diffraction line at $2\theta \sim 43.6^\circ$. All these diffraction patterns are well compared with the simulation of the CDW distorted structure with the amplitude A changed between 0.001 Å and 1 Å. The experimental and simulated intensities are normalized to 1. The observed change of the distortion amplitude correlates with the change of the intensities of the diffraction lines, moreover when A value is larger then 1 Å, the $2\theta \sim 24.2^\circ$ diffraction line disappears.

In Figure 4 the black pattern represents structure with the amplitude $A = 0$ (i. e., without distortion), whereas cyan pattern represents distorted structure with $A = 0.05$ Å. We noticed that CDW structural distortion generates a new peak located in the XRD diffraction pattern at about $2\theta = 24.2^\circ$, which is not expected by Ritveld analysis for the base unit cell. For the amplitude $A = 0.05$ Å we found the best agreement

between the XRD pattern and the simulated one. In commercial Xpert High Score Plus program the Ritveld analysis of the experimental pattern implies a weak diffraction lines at $2\theta = 22.7^\circ$ (1 1 2), $2\theta = 26.3^\circ$ (0 2 2) barely seen experimentally.

At $2\theta = 24.2^\circ$ we designate equivalent lattice planes (0 1 5) (1 0 5) (2 1 3) shown in figure 5 as blue, and (1 2 3) plane (yellow). Plane (1 2 3) is most likely related to structural phase transition. This plane is located between (1 1 2) and (0 2 2) lattice planes, as is shown in figure 5. It intersects icosahedron cages between Sn1-Sn2 atoms, moreover, M atoms lie in this plane. Previous reports (Ślebarski et. al. 2014b) clearly indicate charge accumulation inside the cages, and charge deficit directly observed on the transition metal M. Both effects lead to deformation of the cages. An accompanying subtle structural distortion changes the symmetry of the crystal electric field (Ślebarski et. al. 2014a). The CEF symmetry is lower than cubic which is well documented by the specific heat and magnetic susceptibility data.

5. Conclusions

The temperature dependent x-ray diffraction patterns for $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ document the presence of structural phase transition at ~ 160 K from a cubic $Pm\bar{3}n$ structure to its superlattice variant. We successfully simulated x-ray diffraction patterns either above or below T_D using DISTorX. We demonstrated that the distortion caused by the charge density accumulation generates the additional diffraction peaks in the XRD patterns at the temperature region $T \leq T_D$. We have also shown which planes are more likely to be distorted. Our previous DFT results (Ślebarski et. al. 2015a; Ślebarski et. al. 2015b) indicated the impact of the f-electron and d-electron correlations on the charge distribution in the unit cell of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$. For $\text{M} = \text{Co}$ a significant loss of spatial charge on metal M is documented, which is weaker for Rh, in contrast to a positive charge accumulation observed for Ru. Moreover, for $\text{M}=\text{Co}$ and $\text{M}=\text{Rh}$, the Sn2 cages

accumulate inside most of the charge between Sn1 and Sn2 atoms. In result, the charge accumulation leads to strong covalent bonding. This bonding between M and Sn1 leads to strong distortion in $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$, well manifested in the XRD patterns. Both, the charge accumulation in the cages and charge deficit on the transition metal M give rise to a charge density wave, that is a reason of the structural distortion. The direction of charge density wave propagation is not associated with any privileged crystallographic axis (a, b, c) and may arise along the lattice planes (1 2 3), where the effect of charge accumulation on the shift of metal M is the most significant.

We also would like to draw an attention on universality of presented CDW simulation method. We present the tool which can be use as whole program using GUI, or as a part of code in web based interpreter. There are no limits for input structures, and users with lack of programming knowledge can model and test many of possible distortions on various classes of materials.

Acknowledgments

We thank the National Science Center (NCN) for financial support on the basis of Decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027 and also for financial support on the basis of agreement No. UMO-2014/15/N/ST3/03799.

References

- Aoki, Y., Sugawara, H., H. Hisatomo & Sato, H. (2005). *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 209.
- Balseiro, C. A., Falicov, L. M. (1979). *Phys. Rev. B* **20**, 11.
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A. & Willis, B. T. M. (2006). *International Tables for Crystallography* **C 6.1**, 554-595
- Chen, X. , Goh, S. K., Tompsett, D. A., Yu, C. W., Klintberg, L., Friedman, S., Tan, H., Yang, J., Chen, B., Imai, B., Yoshimura, K., Gamza, M., Groshe, F. M. & Sutherland, M. L., (2016). *Phys. Rev. B* **93**, 235121.
- Cheung, Y. W, Zhang, J. Z., Zhu, J. Y., Yu, W. C., Hu, Y. J., Wnag, D. G., Otomo, Y., Iwasa, K., Kaneko, K., Imai, M., Kanagawa, H., Yoshimura, K. & Goh, S. K. (2016). *Phys. Rev. B* **93**, 241112(R).

- Gamża, M., Schnelle, W., Ślebarski, A., Burkhardt, U., Gumeniuk, R., Rosner, U. (2008). *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 395208.
- Goto, T., Nemoto, Y., Onuki, K., Sakai, K., Yyamaguchi, T., Akatsu, M., Yanagisawa, T., Sugawara, H. & Sato, H. (2005). *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 263.
- Hine, N. D. M., Robinson, M., Haynes, P. D., Skylaris, C.-K., Payne, M. C. & Mostofi, A. A. (2011). *Phys. Rev. B* **83**, 195102.
- Hunter, J. D. (2007). *Comp. Sci. Eng.* **9**, 90.
- Jupyter Project, (2016). *NumFOCUS Foundation*, jupyter.org
- Kalinowski, L., (2016). *Bitbucket repository* DISTorX v1.0, <https://bitbucket.org/LeSi0/distorx>.
- Klintberg, L. E., Goh, S. K., Aliveza, P. L., Saines, P. J., Tompsett, D. A., Logg, P. W., Yang, J., Chen, B., Yoshimura, K. & Grosche, F. M. (2012). *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237008
- Kraus, W. & Nolze, G. J. (1996). *J. Appl. Cryst.* **29**, 301.
- Lue, C. S., Liu, H. F., Hsu, S.-L., Chu, M. W., Liao, H. Y. & Kuo, Y. K. (2012). *Phys. Rev. B* **85**, 205120.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466.
- Maple, B., (2005). *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 222.
- Momma, K., & Izumi, F. (2008). *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653.
- Python Software Foundation (2001-2006). *Python Language Reference version 2.7.*, Available at <http://www.python.org>.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1993). *Physica B* **192**, 55-69.
- Stein, W., & Joyner, D. (2005). *ACM SIGSAM Bulletin* **39**, No. 2
- Sales B.C., (2003) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bunzli, and V. K. Pecharsky, **33**, p. 1. Elsevier, Amsterdam.
- Scherer, D., Dubois, P., Sherwood, B. (2000). *Comp. Sci. Eng.* **2**, 56.
- Song, C., Park, J., Koo, J., Lee, K.-B., Rhee, J. Y., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Harmon, B. N., Goldman, A. I. (2003). *Phys. Rev. B* **68**, 035113.
- Ślebarski, A., White, B. D., Fijałkowski, M., Goraus, J., Hamlin, J. J. & Maple, M. B. (2012). *Phys. Rev. B* **86**, 205113.

- Ślebarski, A., Goraus, J. (2013). *Phys. Rev. B* **88**, 155122.
- Ślebarski, A., Fijałkowski, M., Goraus, J., Kalinowski, L., Witas, P. (2014a). *J. Alloys Compd.* **615**, 921.
- Ślebarski, A., Witas, P., Goraus, J., Kalinowski, L., Fijałkowski, M. (2014b). *Phys. Rev. B* **90**, 075123.
- Ślebarski, A., Fijałkowski, M., Maśka, M. M., Mierzejewski, M., White, B. D., & Maple, M. B. (2014c). *Phys. Rev. B* **89**, 125111.
- Ślebarski, A., Goraus, J., Witas, P., Kalinowski, L. & Fijałkowski, M. (2015a). *Phys. Rev. B* **91**, 035101.
- Ślebarski, A., Goraus, J., Witas, P. (2015b). *Phys. Rev. B* **92**, 155136.
- Thomas, E. L., Lee, H.-O., Bankston, A. N., MaQuilon, S., Klavis, P., Moldavan, M., Young, D. P., Fisk, Z., Chan, J. Y. (2006). *Journal of Solid State Chem.* **179**, 1642.
- Wu, Q., & Van Voorhis, T. (2005). *Phys. Rev. A* **72**, 024502.
- Zhong, G., Lei, X. & Mao, J. (2009). *Phys. Rev. B* **79**, 094424

Compound	T [K]	a [Å]	$2a$ [Å]	R_{Bragg}
$\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$	300	9.5949	19.1898	13.5
	85	9.5677	19.1355	14.4
$\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$	300	9.7249	19.4498	6.2
	85	9.7009	19.4018	6.0
$\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$	300	9.5958	19.1917	11.9
	85	9.5679	19.1359	12.8

Table 1. The lattice parameters of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ respective and the obtained R_{Bragg} factors.

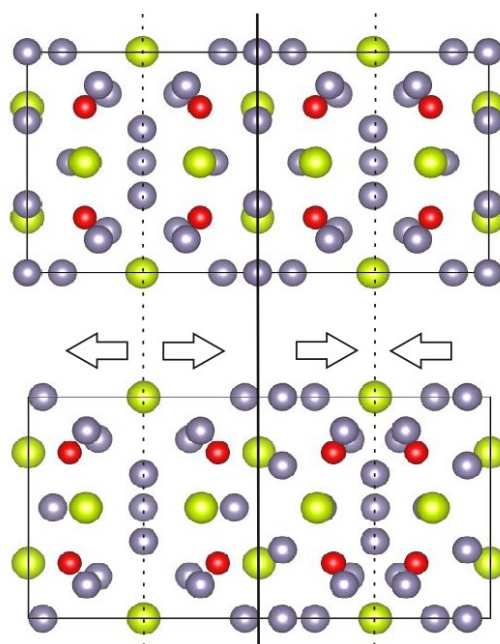


Fig. 1. Visualization of doubled unit cell of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) after optimization with selected symmetry axis. Arrows indicate the direction of deformation caused by CDW. Green balls represents Ce atoms, red balls corresponds to metal M, and gray one represent Sn1 and Sn2 atoms.

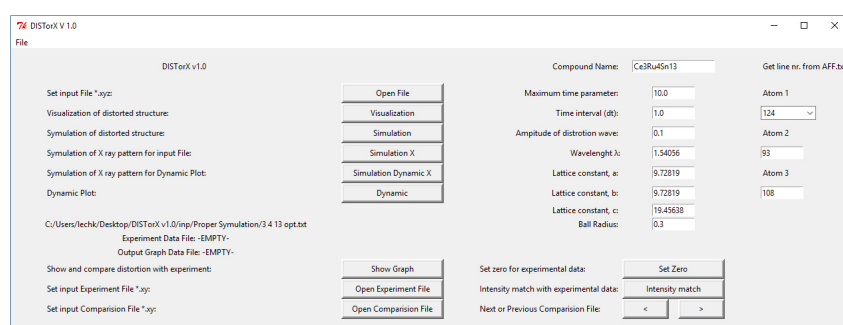


Fig. 2. Graphical user interface of DISTorX program.

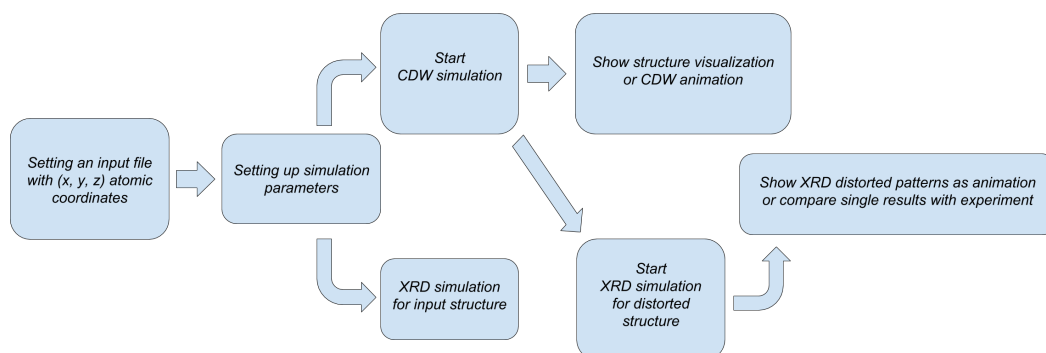


Fig. 3. DISTorX working scheme.

Visualisation of distorted structure

— □ ×

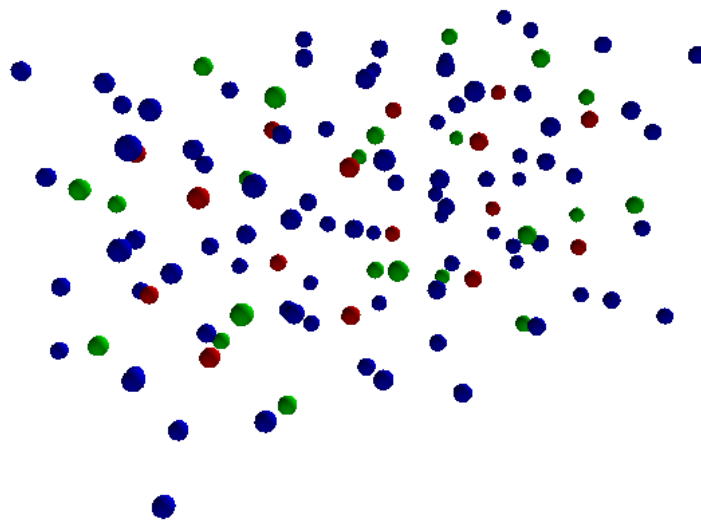


Fig. 4. Cubic structure $Pm\bar{3}n$ with the doubled lattice parameter $a = 9.7 \text{ \AA}$ and applied CDW distortion visualized in DISTorX program.

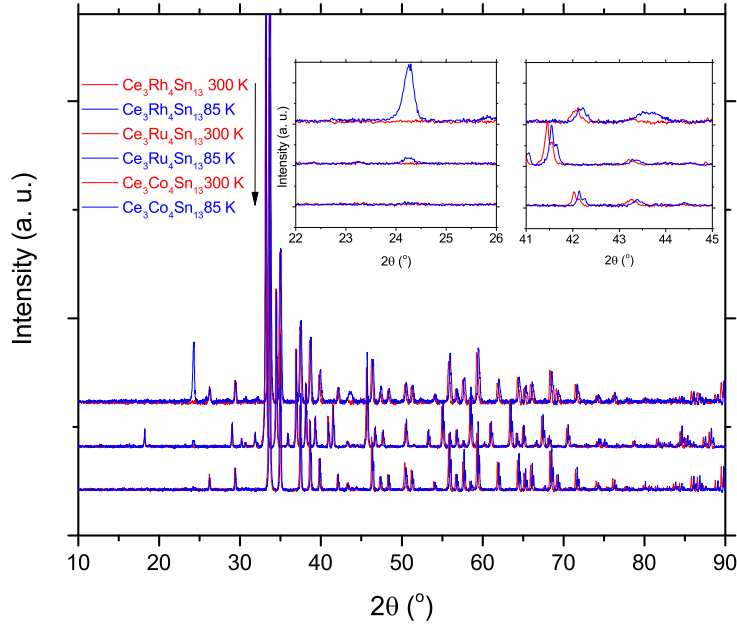


Fig. 5. XRD experimental diffraction patterns for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ at 300 K and 85 K. Insets show detailed areas where the superlattice peaks arise.

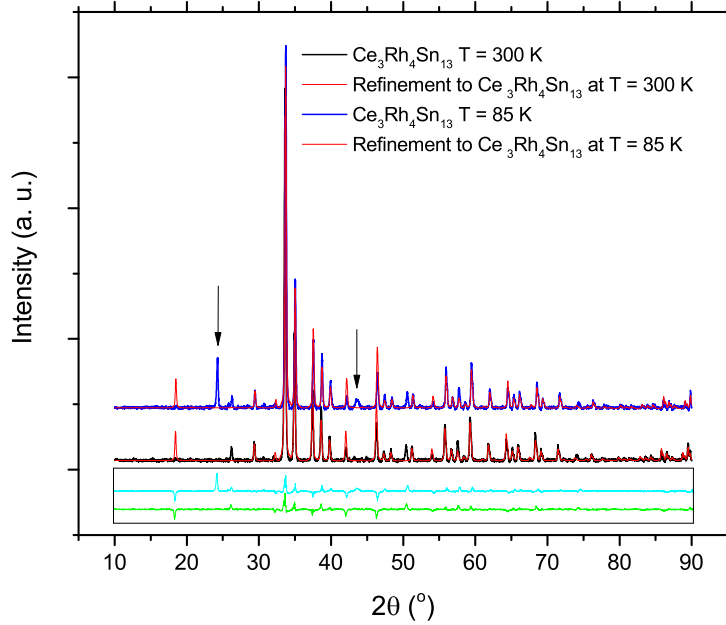


Fig. 6. XRD experimental diffraction patterns for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ respectively at 300 K and 85 K, with Rietveld refinement and difference.

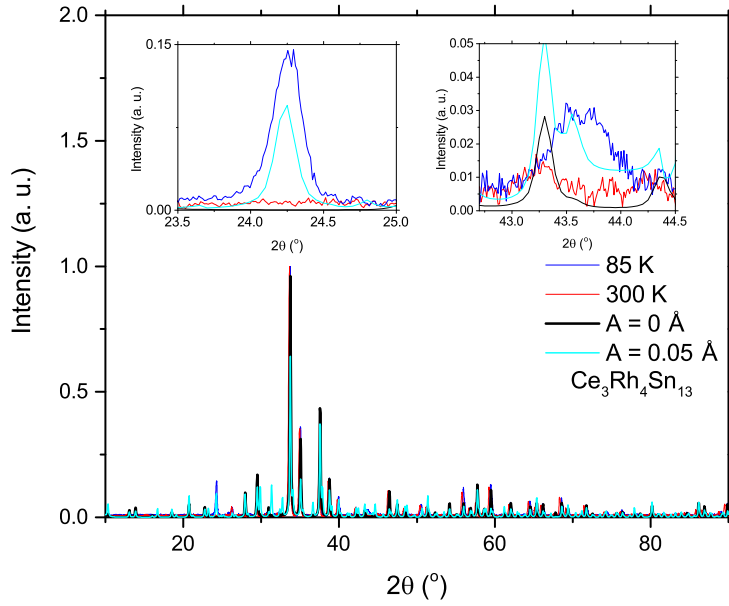


Fig. 7. XRD experimental diffraction pattern for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ at 300 K and 85 K, compared with simulation of CDW distortion. Insets display region where superlattice peaks appear.

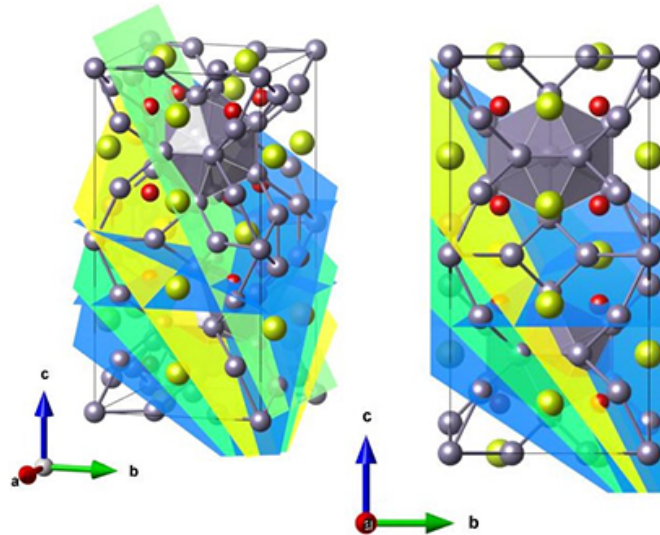


Fig. 8. Visualization of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$) after optimization with marked lattice planes (1 1 2), (0 2 2) green color, (0 1 5), (1 0 5), (2 1 3) - blue color, and (1 2 3) - yellow color. A colorful balls represent atoms described in figure 1.

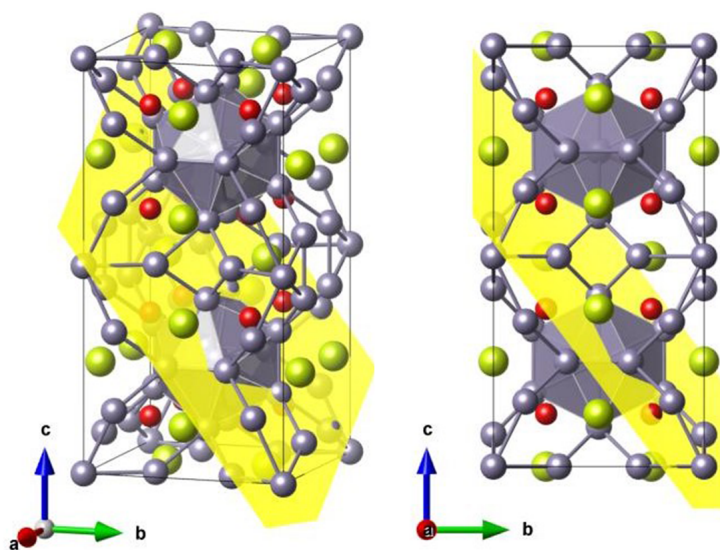


Fig. 9. Visualization of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, Rh) with marked lattice plane (1 2 3). A colorful balls represent atoms identified in figure 1.

4.2 Wpływ domieszkowania na strukturę elektronową i własności termodynamiczne w $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

4.2.1 Streszczenie

Kompleksowe badania transportu cieplnego, elektronowego, magnetycznego i własności struktury elektronowej (obliczenia i eksperyment) wykonano dla skutterudytopodobnego ciężkofermionowego układu $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ z podstawieniem odpowiednio Co i Sb w miejscu Ru i Sn. $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ jest układem ciężkofermionowym z dużym elektronowym przyczynkiem do ciepła właściwego $C(T)/T$ rzędu $\approx 3\text{J/K}^2\text{mol}_{\text{Ce}}$ i dużą anomalią Shottkiego poniżej około 10 K. Złożone badania pozwalają na spójną interpretację wpływu domieszkowania na efekt elektrycznego pola krystalicznego i temperaturę Kondo. W związku $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ pokazano indukowane polem przejście fazowe pomiędzy magnetycznie skorelowaną fazą ciężkofermionową i stanem pojedynczej domieszki Kondo, które nie zależy od rodzaju domieszki. Pokazano również, że domieszkowanie nie poprawia słabych własności termoelektrycznych $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

4.2.2 Treść publikacji

Doping effect on the electronic structure and thermodynamic properties in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ L. Kalinowski,¹ J. Goraus,¹ P. Witas,¹ and A. Ślebarski^{1,2}¹*Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland*²*Centre for Advanced Materials and Smart Structures, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland*

(Received 19 September 2016; revised manuscript received 7 November 2016; published 27 December 2016)

A comprehensive study of heat and electric transport, magnetic, and electronic structure (experiment and calculations) properties is reported for a skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ heavy fermion system with the respective substitution of Co and Sb into Ru and Sn sites. $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is obtained as a heavy fermion system with high electronic contribution to the specific heat $C(T)/T$ of $\sim 3 \text{ J/K}^2 \text{ mol}_{\text{Ce}}$, and a significant Schottky anomaly below about 10 K. The complex study gives a consistent interpretation of the impact of doping on the crystal electric-field effect and Kondo temperature. For $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ we report a field-induced phase transition between the magnetically correlated heavy fermion phase and the single-ion Kondo impurity state, which does not depend on the type of dopant. We also demonstrate that doping does not improve the poor thermoelectric properties of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

DOI: [10.1103/PhysRevB.94.235151](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235151)**I. INTRODUCTION**

Ternary filled skutterudites RM_4X_{12} with rare earth R , d -electron metal M , and a pnictogen element X (P, As, or Sb) have attracted much interest because of a variety of ground states including strongly correlated superconducting behaviors, and because of their large thermoelectric potential. A wide variety of these interesting behaviors results from subtle interplay between magnetic and Kondo interactions [1]. In the critical regime known as a quantum critical point (QCP), magnetic ordering and Kondo interaction compensate, therefore the system is at the threshold of an instability and even weak perturbations, e.g., disorder [2] or structural instability [3], can cause significant effects by changing the nature of the quantum macrostate.

Skutterudite-related stannides with stoichiometry $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ have received renewed attention (i) because of a possible presence of QCP [4–6]; (ii) because the La-reference compounds are proving to be interesting in the context of nanoscale electronic disorder, which is responsible for an increase in superconducting critical temperature T_c [2]; (iii) because $\text{Sr}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ revealed an existence of a novel structural quantum phase transition [7]; and (iv) because of the impact of d -electron-type correlations on their electronic structure [8].

A remarkable feature of the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ system is its tunable nature (see [9]). This offers an opportunity to investigate the impact of the change of the number of the conduction electrons in the parent system, e.g., $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, by partial replacement of Sn by Sb or Ru by Co, and/or the effect of an applied magnetic field on its ground-state properties. In this work we report complex measurements and calculations of the electronic structure, heat and electron transport, and thermodynamic properties of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$; we also discuss the impact of doping on its ground-state properties. Our comprehensive study (experiment and calculations) documented for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ a field-induced transition between a low-field magnetically correlated Kondo lattice state and a single-ion Kondo impurity state observed at the applied magnetic fields $B > \sim 2.5 \text{ T}$.

While some of the ternary skutterudites RM_4X_{12} exhibit well-evidenced thermoelectric properties (e.g., [10]), in contrast the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ clathrates are not yet thoroughly

examined. The significant thermopower of these strongly correlated compounds has been expected due to the high gradient of the density of states (DOS) at the Fermi level ($S \sim \frac{dN(E)}{dE}$, where S is the Seebeck coefficient) as a result of Kondo resonance, and the cage-type structure. Therefore, the aim of this work is also to evaluate thermoelectric properties of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ doped with Co or Sb. Special emphasis is addressed to crystal electric-field (CEF) splitting, which determines low-temperature magnetic and transport properties.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The samples were prepared by arc melting technique. Spectrally pure elements with stoichiometric mass ratio were remelted several times on a water cooled cooper heart at high purity argon atmosphere with an Al getter. To ensure homogeneity and purity, the samples were annealed at 870°C for 2 weeks. All samples were examined by x-ray-diffraction (XRD) analysis and found to have a cubic structure (space group $Pm\bar{3}n$) [11]. Figure 1 shows representative diffraction patterns with Rietveld refinements. The lattice parameters of $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ shown in the inset to the figure increase with doping, which suggests that the samples are stoichiometric.

Stoichiometry and homogeneity were checked by the microprobe technique and by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. Deviations from the nominal composition were small.

The XPS spectra were obtained with monochromatized Al K_α radiation at room temperature using a PHI 5700 ESCA spectrometer. Each polycrystalline sample was broken under high vacuum better than $6 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ immediately before taking a spectrum.

Electrical resistivity ρ at ambient pressure was investigated by a conventional four-point ac technique using a Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS). The PPMS platform was used for thermal conductivity, thermopower, and resistivity measurements in the temperature range $\sim 2\text{--}300 \text{ K}$.

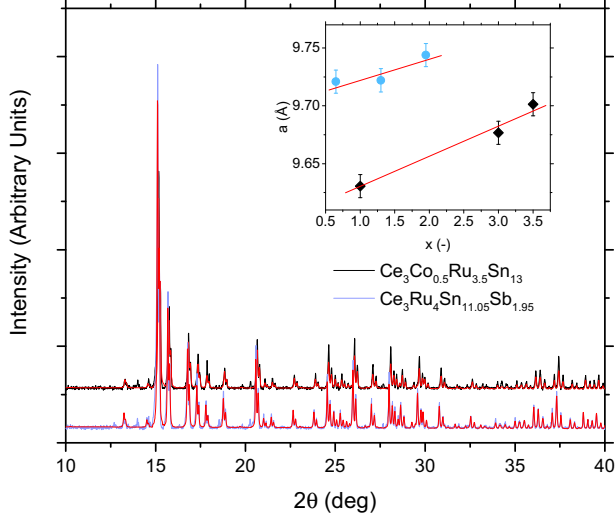


FIG. 1. XRD patterns with Mo K_α radiation for $\text{Ce}_3\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{3.5}\text{Sn}_{13}$ (black line) and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$ (blue line) with Rietveld refinement (red line). Inset displays the lattice parameter a vs x for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ (blue points) and $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ (black points).

Specific heat C was measured in the temperature range 0.4–300 K and in external magnetic fields up to 6 T using a Quantum Design PPMS platform. The dc magnetization M and magnetic susceptibility χ were obtained using a commercial superconducting quantum interference device magnetometer from 1.8 to 300 K in magnetic fields up to 7 T.

The band-structure calculations were accomplished using fully relativistic full potential local orbital method (FPLO9-00-34 computer code [12]), as well as augmented plane-wave local orbital method [13]. Doping of Sb in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ and Ru atoms in $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ was studied within the virtual crystal approximation, using the supercell approach. The exchange correlation potential V_{xc} was used in the form proposed by Perdew and Wang [14] in both cases. The number of k points in the irreducible wedge of the Brillouin zone was 80.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic structure: Experiment and calculations

In previous works [6,8,15–17] we discussed in detail the electronic structure at ambient and external pressure of the stannide family $R_3M_4\text{Sn}_{13}$, where $R = \text{Ce}, \text{La}$ and $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ru}$. The goal of this work is to show the impact of the change in the number of valence electrons of the $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ parent compound on its electronic structure and physical properties. In order to explain the alloying effect on the band-structure character, we analyze core-level and valence-band (VB) XPS spectra of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ partially substituted by Co or Sb, respectively. Figure 2 shows VB XPS spectra of different $\text{Ce}_3(\text{Ru},\text{Co})_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4(\text{Sn},\text{Sb})_{13}$ alloys, and the calculated total DOSs of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$. The spectra $a - g$ are very similar and dominated by the metal M 3d or 4d states (see Fig. 3). The broad maximum centered at ~ 7 eV is related to Sn(Sb) 5s states. With doping

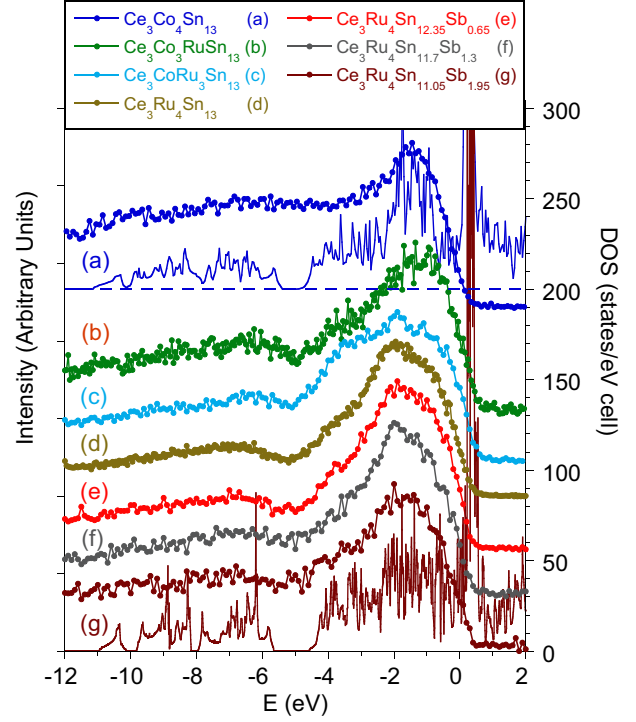


FIG. 2. Valence-band XPS spectra for the samples labeled at the top of the figure. Also are shown the total DOS calculated for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (a), and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$ (g).

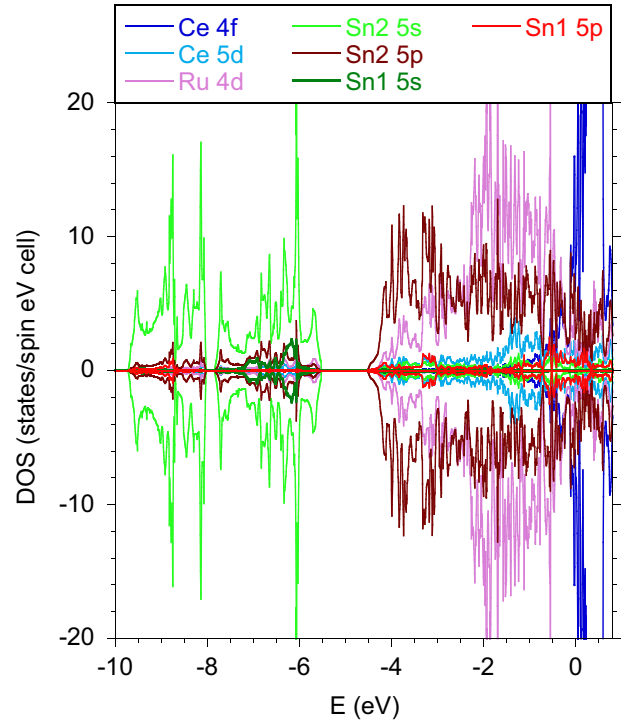


FIG. 3. Atomic partial DOS for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$.

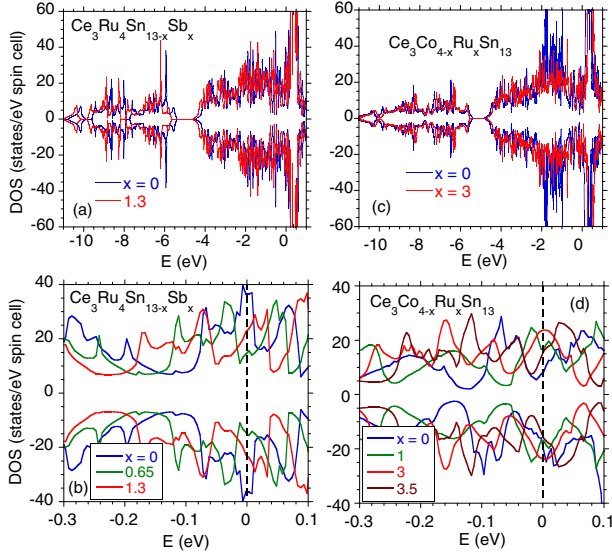


FIG. 4. Effect of Sb doping in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ (a) and of Ru doping in $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ (c) on the total DOS. Panels (b) and (d) exhibit total DOSs near the Fermi level in detail.

of Sb the bands slightly shift to higher bonding energy, which does not change the shape of the XPS spectra, but strongly determines the total DOS at the Fermi level, as shown in Fig. 4 (will be discussed). Figure 5 displays the minority- and majority-spin Fermi-surface (FS) sheets in the first Brillouin zone for the system of $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ compounds. The spin-down and spin-up FS sheets are for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ slightly different, which indicates its magnetic instability when the long-range magnetic order is experimentally excluded down to 0.35 K [5]; for the remaining $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ compounds both spin-polarized Fermi surfaces are identical. The topology of the FS of the samples $x = 1, 3$, and 3.5 may favor nesting and enhance the Pauli susceptibility (see Sec. III B).

Figure 6 shows the Ce $3d$ core-level XPS spectra. The separation of the overlapping peaks is shown as an example for the sample $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.7}\text{Sb}_{1.3}$. The main components $3d_{5/2}^9 4f^1$ and $3d_{3/2}^9 4f^1$ exhibit a spin-orbit (SO) splitting, while the presence of $3d^9 4f^2$ SO components results from the intra-atomic hybridization between the $4f$ electrons and conduction band. From the intensity ratio $I(f^1)/[I(f^1) + I(f^2)]$ one can estimate hybridization energy Δ_{cf} on the basis of the method proposed by Gunnarsson and Schönhammer [18] with the accuracy of about 20%. For details we refer to [19]. Energy $\Delta_{cf} = \pi V_{cf}^2 N(\epsilon_F)$ expresses the hybridization part of the Anderson impurity Hamiltonian [20], and V_{cf} is the hybridization matrix element. The high-energy $3d_{5/2}^9 4f^0$ and $3d_{3/2}^9 4f^0$ components about 11 eV away from the main $3d^9 4f^1$ peaks are not observed in the spectra, which confirms almost localized character of the $4f$ states. A stable Ce^{3+} configuration is also supported by the Ce $4d$ XPS core-level spectra shown in Fig. 7, which do not exhibit satellite peaks at binding energies of about 118–124 eV (for details, see [21]). The high-energy XPS d -electron spectra confirm the stable $4f^1$ configuration of the f -electron shell, and relatively small hybridization

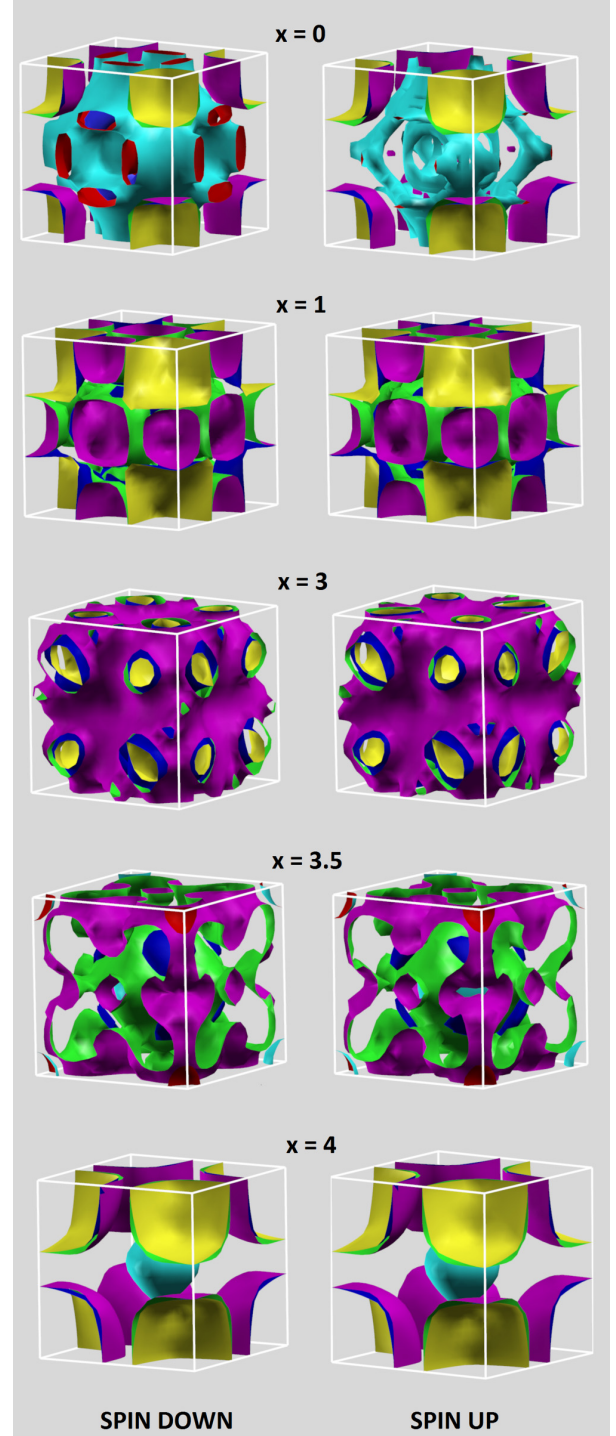


FIG. 5. The Fermi-surface sheets of $\text{Ce}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{13}$ in the first Brillouin zone. Left column corresponds to the spin down; right column corresponds to spin up. The Γ point is at the center of the cubic Brillouin zone. The calculations were carried out for the high-temperature structure $Pm\bar{3}n$.

energy $\Delta_{cf} \approx 70\text{--}90$ meV for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$, and larger ~ 110 meV for $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$. In Table I we summarize the data which allowed us to calculate the coupling constant

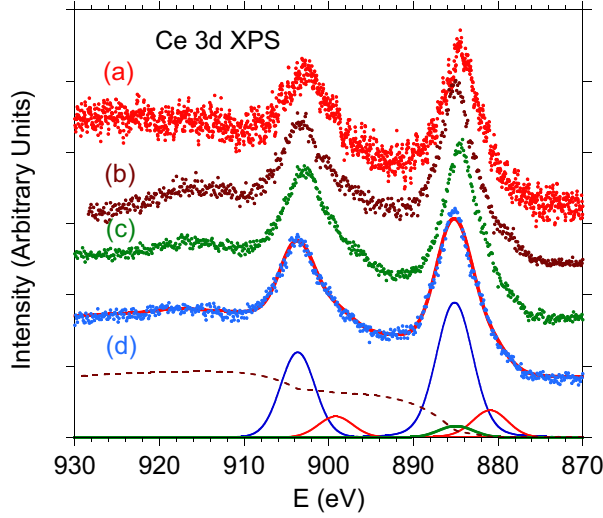


FIG. 6. The Ce 3d XPS spectra at room temperature for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (a), $\text{Ce}_3\text{RuCo}_3\text{Sn}_{13}$ (b), $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (c), and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.7}\text{Sb}_{1.3}$ (d), and as an example, a deconvoluted spectrum for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.7}\text{Sb}_{1.3}$ on the basis of the Gunnarsson-Schönhammer theoretical model, with spin-orbit components $3d^{9/2}4f^1$ (blue line) and $3d^{9/2}4f^2$ (red line). The brown dotted line represents the background; the thick red line shows the fit after deconvolution to the lowest XPS spectrum. From the deconvolution procedure, the Sn 3s line contribution at 885 eV (green line) provides about 15% of the total peak intensity due to $3d_{3/2}^9 4f^1$ final states.

$J_{cf} = \frac{2V_{cf}^2}{|\epsilon_f - \epsilon_F|}$ [22]. As shown in Table I only a small amount of the Sb impurity can lead to stronger Kondo coupling, while for larger concentration of Sb J_{cf} is equal to that in the parent $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ sample. For $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ doped with Ru the coupling $J_{cf} \approx 30$ meV has a similar value.

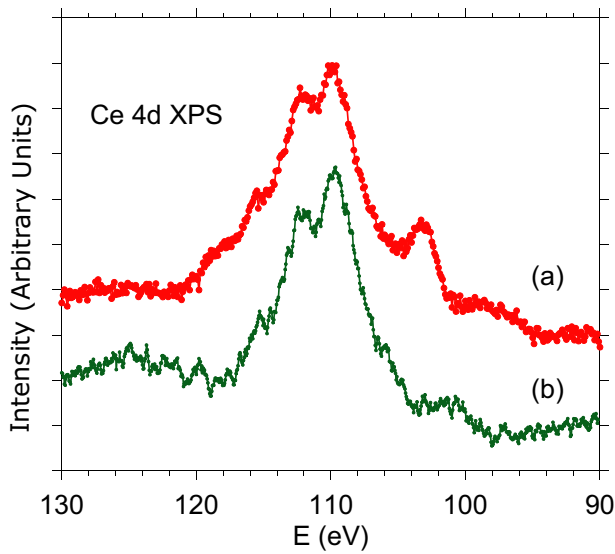


FIG. 7. The Ce 4d XPS spectra for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$ (a) and $\text{Ce}_3\text{Ru}_3\text{CoSn}_{13}$ (b) with no evidence of the $4d^{9/2}4f^0$ components.

TABLE I. Energy Δ_{cf} , the total density of states $N(\epsilon_F)$ at the Fermi level, hybridization matrix element V_{cf} , energy of the maxima of f -electron states in relation to the Fermi level, and J_{cf} interaction between the f -electron states and the conduction-band states.

x	Δ_{cf} (meV)	$N(\epsilon_F)$ (eV ⁻¹ f.u. ⁻¹)	V_{cf} (meV)	$ \epsilon_f - \epsilon_F $ (eV)	J_{cf} (meV)
$\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$					
0	70	36.2	24.8	0.045	27.3
0.65	85	14.5	42.5	0.032	81.2
1.3	80	23.1	33.3	0.07	31.7
1.95	90	23.1	35.2	0.07	35.4
$\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$					
0	140	14.3	55.8	0.08	77.9
1	110	16.9	45.5	0.13	32.0
3	110	23.7	38.4	0.08	34.7

Figure 8 shows the Sn 4d XPS spectra. The reason is as follows: recently [15] we suggested that the asymmetry of the Sn 4d spectrum may be associated with the change of local symmetry of the Sn2 cage due to strong covalent bonding between metal M and Sn2. In effect of deformation of the $(\text{Sn}2)_{12}$ cages, the local CEF symmetry of the Ce ion in $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ is not cubic but lower. We found similar asymmetry of the Sn 4d lines for all the components of the $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ system, while increasing the Co substitution in the Ru sites makes the effect more pronounced. We therefore suspect similar CEF splitting for the family of the $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ compounds and much stronger CEF effect for $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$, which will be discussed in Sec. III B

B. Magnetic properties of Sb- and Co-doped $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

The XPS results are related to the following consequences.

(i) The stable configuration of the Ce 4f shell and weak hybridization energy Δ_{cf} indicates a single-ion Kondo behavior in the both nonmagnetic $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$ systems.

(ii) The covalent bonding between Ru and Sn2 atoms (cf. Sn 4d XPS spectra shown in Fig. 8) leads to deformation of the Sn_{12} cages, which leads to lower local symmetry of CEF of Ce^{3+} ions. Similar behavior has been reported for other $R_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds [6,8,17]. On the basis of these assumptions we will interpret magnetic properties.

Figure 9(c) shows the magnetization M versus B isotherms for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.7}\text{Sb}_{1.3}$. They are well approximated by the Langevin function $L(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$, where $\xi = \mu B/k_B T$ with total magnetic moment $\mu = 0.9 \mu_B$ (obtained for the isotherm at $T = 2$ K). The magnetization does not show any hysteresis in the field dependence of M . The same $M(B)$ behavior was observed for the remaining $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$ samples (we noted for $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$ with $x \geq 3$ smaller value of $\mu \approx 0.7 \mu_B$; the reason may be a large χ_0 value and the associated screening effect). Figure 9(a) shows the temperature dependence of the dc magnetic susceptibility, $\chi(T)$, and inverse susceptibility data, $1/\chi$, for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.65$ and 1.3). The experimental $1/\chi(T)$ data are well approximated by the CEF model considering the tetragonal Ce point symmetry,

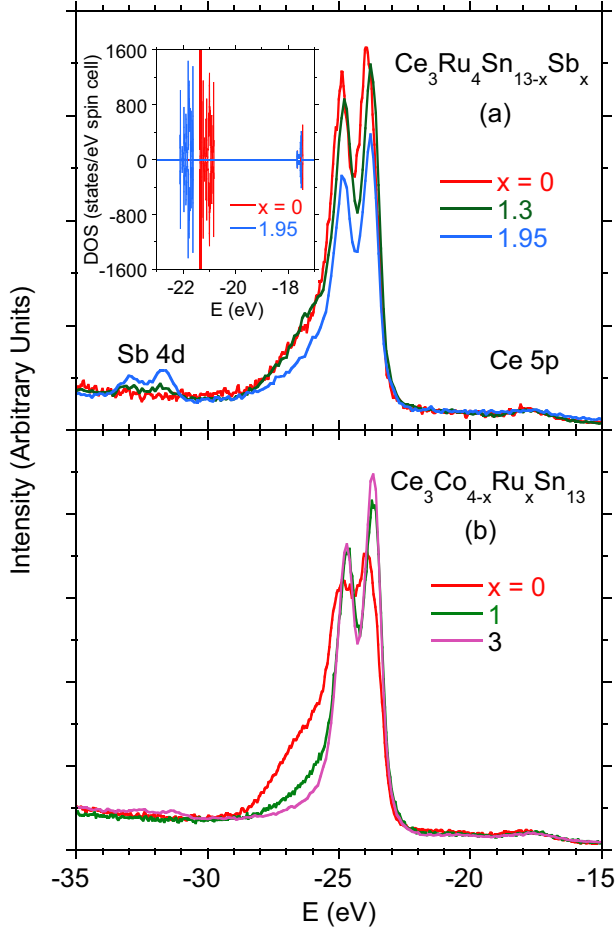


FIG. 8. The Sn 4d XPS spectra for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ (a) and for $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$ (b). The inset shows the calculated Sn 4d DOS. Note, the intensity of the Sb 4d line increases with increasing amount of Sb, as expected.

where the $J = 5/2$ multiplet of the Ce^{3+} ion splits into three doublets separated from the ground state by energies $\Delta_1 \approx 11$ K and $\Delta_2 \approx 110$ K, respectively. The Van Vleck fitting formula supplemented by the temperature-independent Pauli contribution χ_0 takes the form [23]

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{N_A \mu_B^2}{k_B} \frac{\sum_i \left(\frac{a_i}{T} + b_i \right) \exp\left(\frac{-\Delta_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-\Delta_i}{k_B T}\right)} + \chi_0, \quad (1)$$

where summations run over all i states of energies E_i and $\Delta_i = E_i - E_0$, N_A is the Avogadro number, k_B is a Boltzman constant, and $\chi_0 \approx 6 \times 10^{-4}$ emu/mol_{Ce}. Figure 9(b) shows $\chi(T)$, and inverse susceptibility data, $1/\chi$, for $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$. Very similar $\chi(T)$ plots were obtained for remaining $\text{Ce}_3\text{Ru}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sn}_{13}$ compounds, however, we noted different splitting of the $J = 5/2$ multiplet in the series than the respective crystal-field level scheme of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ samples. Namely, for sample $x = 1$, $\Delta_1 = 10$ K, $\Delta_2 = 245$ K; for $x = 3$ $\Delta_1 = 13.5$ K, $\Delta_2 = 471$ K; and for $x = 3.5$ $\Delta_1 = 11.5$ K, $\Delta_2 = 500$ K, and $\chi_0 \approx 5 \times 10^{-3}$ emu/mol_{Ce}.

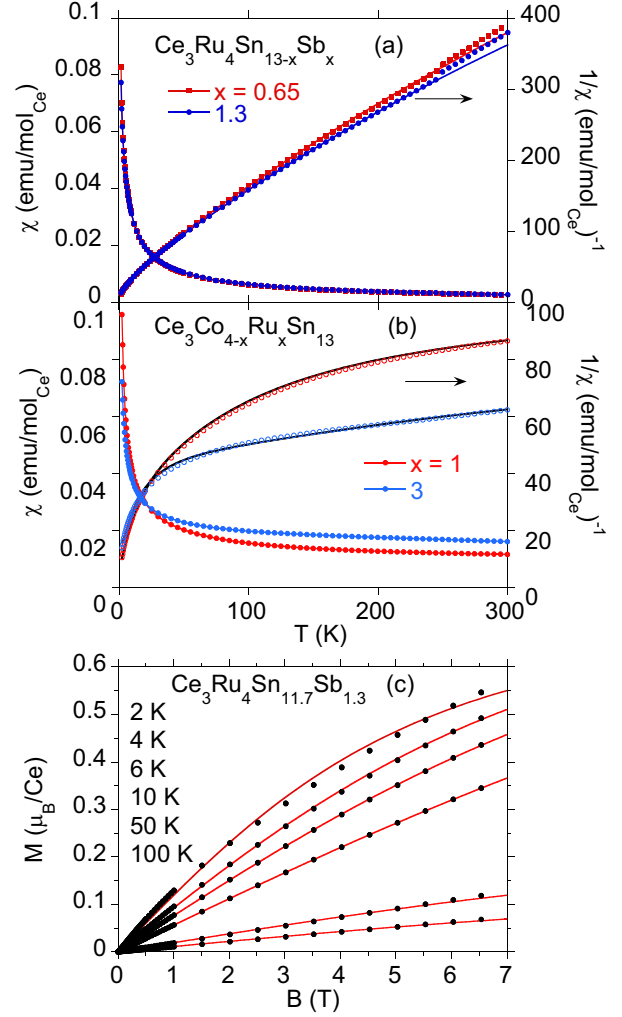


FIG. 9. (a) Magnetic susceptibility χ of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ in external field of 1000 Gs. The solid red line represents the CEF fit to $1/\chi$ data for the two excited doublets separated from the ground-state doublet by energy $\Delta_1 = 12$ K for $x = 0.65$ and 11 K for $x = 1.3$, and $\Delta_2 = 117$ K ($x = 0.65$) and 110 K ($x = 1.3$), respectively. The deviation of $1/\chi$ from the fit observed above ~ 200 K is due to structural deformation (see [15]). In panel (b) the Van Vleck formula is fitted to χ and $1/\chi$ data measured at magnetic field of 1000 Gs for the $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ samples. The total CEF splitting of two doublets is about 245 K for sample $x = 1$, 470 K for sample $x = 3$, and 500 K for sample $x = 3.5$. Panel (c) displays magnetization M per Ce atom vs magnetic field B measured at different temperatures for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.7}\text{Sb}_{1.3}$. The solid lines are fits of the Langevin function to the magnetization data. Very similar M vs B isotherms are obtained for remaining compounds.

The χ_0 value for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ doped with Ru is one order of magnitude larger than that obtained for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ alloys. Considering the similar values of $N(\epsilon_F)$ and J_{cf} (see Table I) for both series; the larger χ_0 signals here have stronger correlation effect and/or topology of the Fermi surface.

Figures 10 and 11 display the low-temperature specific heat of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{12.35}\text{Sb}_{0.65}$ and $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$, respectively,

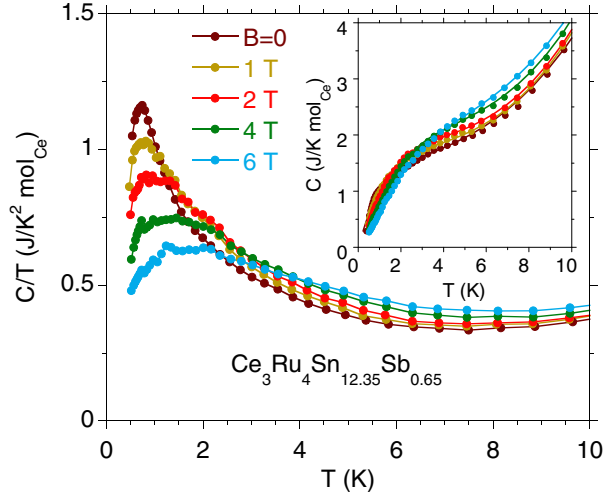


FIG. 10. $C(T)/T$ vs T for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{12.35}\text{Sb}_{0.65}$. The inset shows $C(T)$ data and the fit of the resonance level model to the experimental data.

as $C(T)/T$. Figure 12 compares the $C(T)/T$ data at $B = 0$ for all investigated samples. The large value of $C(T)/T \approx 4 \text{ J/K}^2 \text{ mol}_{\text{Ce}}$ for $T \rightarrow 0$ is typical for the family of ternary $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. At the low- T limit, however, C/T is strongly reduced when Sn is partially replaced by Sb atoms, while Co doping does not significantly change the high value of C/T . The $\text{Ce}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{13}$ samples with $x \neq 0$ show, however, at about 3 K a clear Schottky contribution to C arising from the CEF scheme with small energy $\Delta_1 \approx 10 \text{ K}$ [24]. The insets to Figs. 10 and 11 display $C(T)$ at different magnetic fields. In order to estimate the characteristic Kondo temperature scale we adopted the resonant-level model as

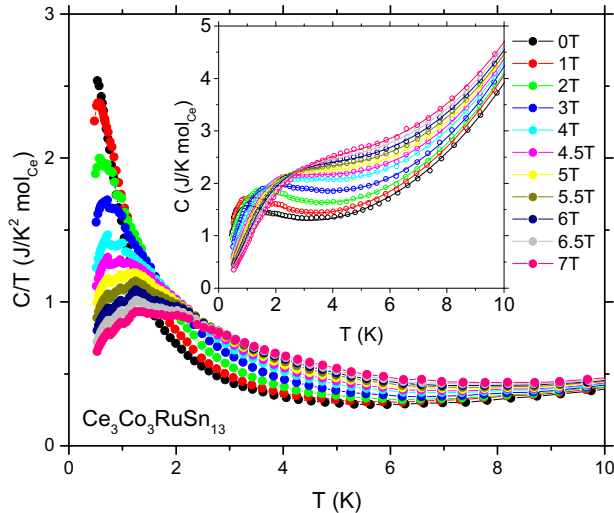


FIG. 11. $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$; $C(T)/T$ vs T for $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$ at different magnetic fields B . The inset shows $C(T)$ for different B [open points, plotted with the same colors as $C(T)/T$, respectively] and the fit of the resonance level model to the experimental data.

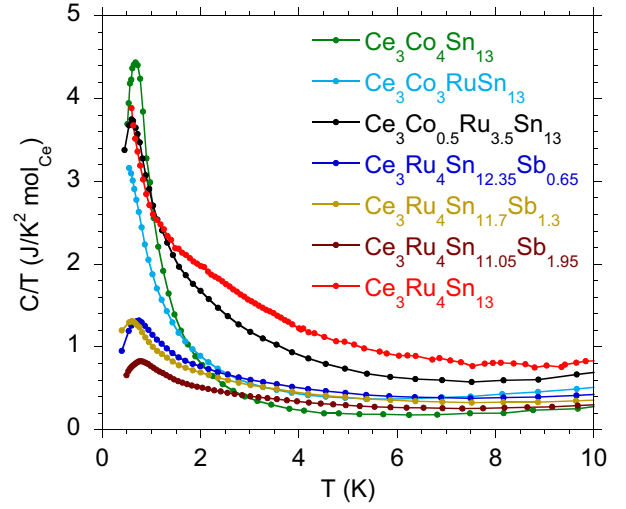


FIG. 12. $C(T)/T$ vs T ($B = 0$) for different $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$ and $\text{Ce}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{13}$ samples.

introduced by Schotte and Schotte [27]. This model assumes a narrow Lorentzian DOS at ϵ_F with a width $\Delta_K \sim T_K$, where T_K is the Kondo temperature. Within this model the Kondo-impurity contribution ΔC with effective spin $S = 1/2$ is described by the formula

$$\begin{aligned} \Delta C = & k_B \frac{2S\Delta_K}{\pi k_B T} - 2k_B \\ & \times \text{Re} \left\{ \frac{(\Delta_K + ig\mu_B H)^2}{(2\pi k_B T)^2} \left[(2S+1)^2 \right. \right. \\ & \times \psi' \left(1 + \frac{\Delta_K + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} (2S+1) \right) \\ & \left. \left. - \psi' \left(1 + \frac{\Delta_K + ig\mu_B H}{2\pi k_B T} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

where ψ' is the first derivative of the digamma function, Δ_K/k_B is of the order of T_K , and R is the universal gas constant. A least-squares fit of expression $C(T) = \gamma_0 T + \beta T^3 + \Delta C$ to experimental data at $B = 0$ (cf. Figs. 10 and 11), together with the electron ($\gamma_0 T$) and phonon (βT^3) contributions gives $\Delta_K/k_B = 1.4 \text{ K}$ ($\gamma = 0.135 \text{ J/K}^2 \text{ mol}_{\text{Ce}}$, $\beta = 0.0023 \text{ J/K}^4 \text{ mol}_{\text{Ce}}$) for $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$ and $\Delta_K/k_B = 5.2 \text{ K}$ for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{12.35}\text{Sb}_{0.65}$ ($\gamma = 0.054 \text{ J/K}^2 \text{ mol}_{\text{Ce}}$, $\beta = 0.0006 \text{ J/K}^4 \text{ mol}_{\text{Ce}}$). Since the Kondo temperature $T_K \sim 1.5 \text{ K}$ has been characteristic of the known ternary $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ systems, T_K of about 5 K seems to be unusual. Our XPS data and DFT calculations documented, however, an especially large value of the J_{cf} coupling constant for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{12.35}\text{Sb}_{0.65}$, three times larger than J_{cf} of the other samples listed in Table I, which correlates well with large Kondo temperature since $T_K \sim |J_{cf} N(\epsilon_F)|$. Extrapolation of the $\gamma_0 T + \beta T^3$ behavior yields a Sommerfeld coefficient $\gamma_0 = 0.656 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$ and Debye temperature $\theta_D = 200 \text{ K}$ for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{12.35}\text{Sb}_{0.65}$, and $\gamma_0 = 0.830 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$ and Debye temperature $\theta_D = 178 \text{ K}$ for $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$. The fitting parameter Δ_K is field dependent and increases with the magnetic field B ; this behavior is

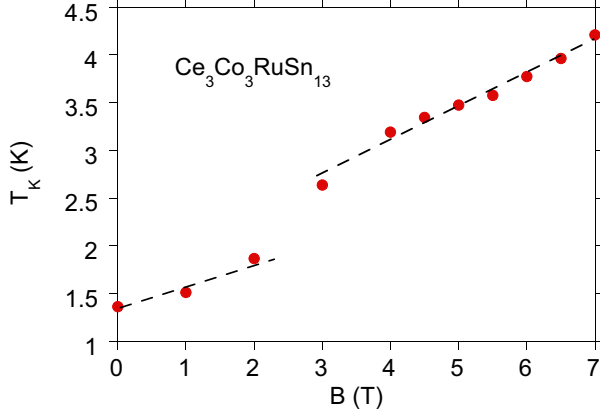


FIG. 13. Kondo temperature $T_K \equiv \Delta_K/k_B$ vs magnetic field for $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$ determined on the basis of the Kondo resonant-level model.

characteristic of the single-ion Kondo system [28]. In Fig. 13 the level width Δ_K/k_B of $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$ is found to increase with B from the value of 1.4 K ($B = 0$) to 4.2 K ($B = 7$ T). It is worth noting, however, a sharp change of T_K in the critical field of ~ 2.5 T. This unusual behavior suggests the field induced novel phase transition. Indeed, recent reports [5,24–26] have suggested $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ to be near a magnetic QCP. Namely, with increasing of B the system evolves from a magnetically correlated Kondo lattice state to a single-ion Kondo impurity state at about 2.5 T; however, in between these two regions a non-Fermi-liquid behavior has not been explicitly found [5]. A kink in the Δ_K/k_B versus B dependence shown in Fig. 13, also found in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$, signals such a field-induced phase transition between the magnetically correlated HF phase and the single-ion Kondo impurity state. Moreover, this field-induced transition does not depend on the type of dopant. It seems that the abnormal Δ_K/k_B versus B behavior is typical of the other isostructural $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ stannides with the observed similar magnetic-field-dependent heat capacity as that displayed in Fig. 13, e.g., analogous field-induced phase transition has been recently documented for the series of $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ and $x \geq 1$ compounds [16] with almost identical Δ_K/k_B versus B abnormal change at the field ~ 2.5 T. Recently, we have documented experimentally [16] that with increasing of the La doping the $\text{Ce}_{3-x}\text{La}_x\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ system evolves from magnetically correlated HF state to a single-ion Kondo impurity state near the critical concentration $x_c \sim 1$.

C. Thermoelectric properties of Sb- and Co-doped $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

The Seebeck coefficient $S(T)$ of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$, and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$ is displayed in Fig. 14. The absolute values of S are much smaller than those expected for strongly electron correlated material. Around 80 K ($\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$) and 130 K ($\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$) the thermopower exhibits a broad peak, which may be caused by the CEF splitting of the Ce^{3+} ground state. Then the total CEF splitting Δ_{CEF} is estimated to be about 240 or 390 K, respectively, as scattering from an excited level of Ce^{3+} generates a positive contribution to S with a

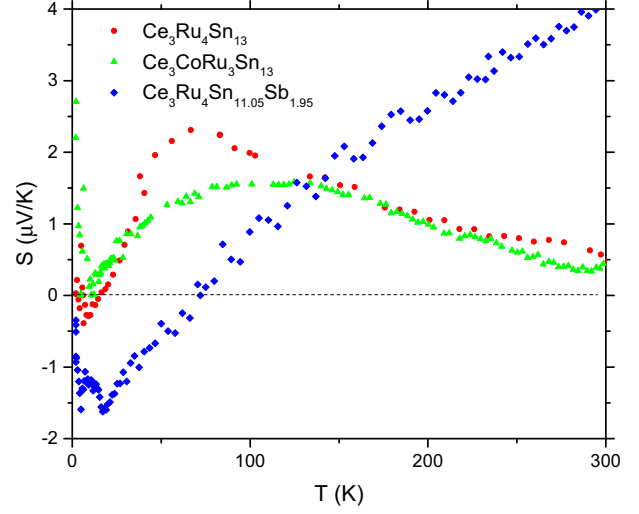


FIG. 14. Temperature-dependent thermopower S of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$, and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$.

maximum at about $\Delta_{\text{CEF}}/3k_B$ [29]. This simple estimate of the CEF structure also gives satisfactory description of the magnetic susceptibility and specific heat for both compounds. Common to these compounds is a minimum at about 10 K with negative thermopower and at elevated temperatures a crossover to positive value. The positive $S(T)$ values signify that hole-type carriers dominate thermoelectric transport. Actually in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ the bands form the holelike Fermi surface along $\Gamma - R - M$, $\Gamma - M$, and $X - M$ directions [17], which can contribute to heat transport properties. The largest positive values of S observed at $T = 2$ K are attributed to Kondo-type interaction that is reflected by the large C/T value below $T_K \approx 1.5$ K. The

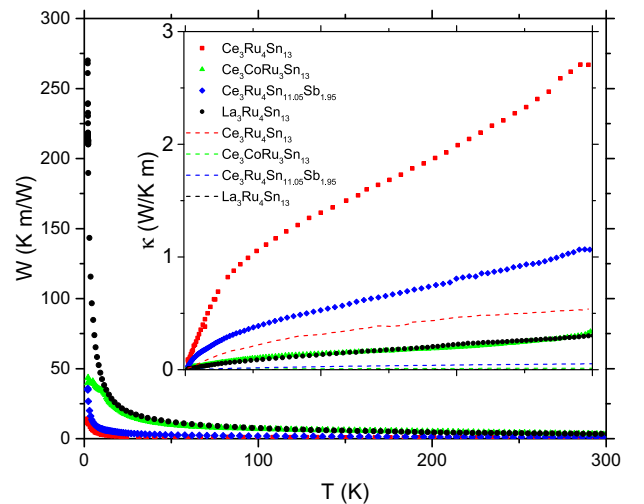


FIG. 15. Thermal resistivity W and thermal conductivity κ (inset) for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{RuSn}_{13}$, and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$ in temperature range 2 and 300 K. The calculated electron thermal conductivity is represented by the dotted lines.

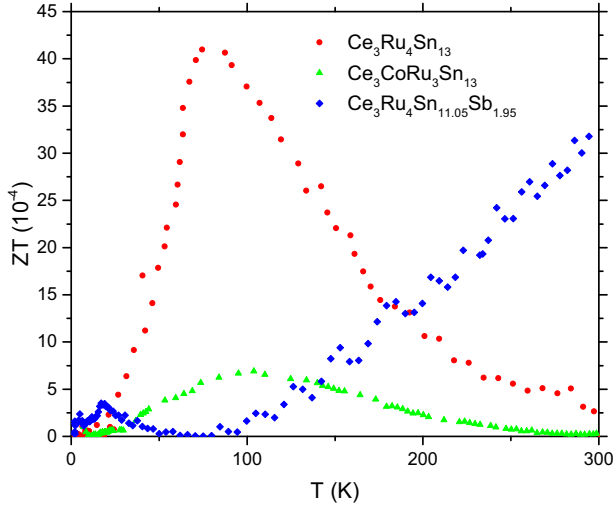


FIG. 16. The *figure of merit* for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{Ru}_{13}\text{Sn}_{13}$, and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$.

Seebeck coefficient of the Sb-doped $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$ sample also shows similar crossover to positive value at ~ 80 K upon heating, and S increases linearly with temperature, which is typical for metals; however, it does not show any feature resulting from CEF effect. Figure 15 shows the temperature-dependent thermal conductivity κ and thermal resistivity W for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ce}_3\text{Co}_3\text{Ru}_{13}\text{Sn}_{13}$, and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{11.05}\text{Sb}_{1.95}$, respectively. The value of both quantities varies with doping. Taking into account the Wiedemann-Franz law, the total thermal conductivity $\kappa(T)$ can be separated into the electronic part κ_e and the lattice part κ_{ph} . Results are presented in Fig. 15 as solid and dotted lines for κ_{ph} and κ_e , respectively. A good thermoelectric material needs total κ as small as possible; this is, however, not the case. There are several reasons to explain a relatively good thermal conductivity in these materials. The most significant is the effect of rattling atoms strongly (or completely) reduced by the strong covalent bonds inside the $\text{Sn}_1(\text{Sn}_2)_{12}$ and $\text{Ce}(\text{Sn}_2)_{12}$ cages (see Sec. III B, also [8,16]). Moreover, the effective heat transport scattering mechanism increases with alloying, which leads to similar decrease of total κ with doping of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ by Co or Sb. However, comparing $\kappa(T)$ of the doped $\text{Ce}_3\text{Ru}_3\text{CoSn}_{13}$ with that of the analogous nonmagnetic $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ reveals similar values of both; this suggests also the additional process of scattering of the charge carriers on the Ce magnetic ions in the disordered lattice. The estimate reveals that the phonon thermal conductivity is much larger than the electron one. The very low values of electronic conduction of heat, clearly visible for the doped $\text{Ce}_3\text{Ru}_3\text{CoSn}_{13}$, can be associated with an effective scattering mechanism impeding the heat transport of electrons, and/or with a low DOS at the Fermi energy (see Table I). Figure 16 exhibits the calculated *figure of merit* in temperature range 2

and 300 K, which is much smaller than expected [10,31,32] for the family of the $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ filled cage compounds. We also found that granulation does not effect ZT [30] much. The materials considered for thermoelectric application should exhibit value for the *figure of merit* $ZT = S^2T/(\kappa\rho)$ at least of the order of 1 (ρ is electrical resistivity).

IV. CONCLUDING REMARKS

The present study shows that the ground-state properties of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ are substantially determined by crystal electric-field splitting of the $J = 5/2$ total angular momentum. The susceptibility can be well described in terms of the CEF model considering the tetragonal Ce point symmetry, where the J multiplet of the Ce ion splits into three doublets with the low-lying one first, about $\Delta_1 \approx 10$ K above the ground-state level. The structural deformation of the Sn_{12} cages as a result of strong covalent bonding between Sn2 and atom M evidently correlates with asymmetry in shape of the Sn 4d core-level XPS spectra. The evidence for the covalent bondings from experiment and electronic band-structure calculations strongly determines the poor thermoelectric properties of the family of $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ skutterudite-related materials.

The Kondo temperature T_K has been obtained as ~ 1.5 K for most of the ternary $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. We found that the doping does not change T_K significantly, excluding the case of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{12.35}\text{Sb}_{0.65}$, where the value of the DOS at the Fermi level is calculated almost twice larger, which results in much stronger Kondo coupling with $T_K \sim 5$ K. On the basis of complementary investigations supplemented by the band-structure calculations we explained the impact of doping on the magnetic susceptibility of $\text{Ce}_3\text{Ru}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13-x}\text{Sb}_x$. Namely, doping with Sb atoms practically does not change $\chi(T)$, while in $\text{Ce}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ru}_x\text{Sn}_{13}$ magnetic susceptibility strongly depends on the amount of Co, and the Pauli paramagnetic contribution to χ is measured one order of magnitude larger.

An interesting observation is the novel field-induced phase transition between the magnetically correlated HF phase and the single-ion Kondo impurity state in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, previously suggested for $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [5]. We have shown that this field-induced transition does not depend on the type of dopant.

Literature data have not shown yet a significant thermoelectric effect for most of the known $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds. We found the poor thermoelectric characteristics of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and confirmed that the doping can only slightly increase ZT value, but the effect is not significant.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank National Science Centre (NCN) for financial support, on the basis of Decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027. L.K. thanks NCN (Poland) for financial support, on the basis of Decision No. DEC-2014/15/N/ST3/03799. P.W. thanks NCN (Poland) for financial support, on the basis of Decision No. DEC-2015/17/N/ST3/02361.

[1] See special issue of J. Phys.: Condens. Matter **8**, 48 (1996) (edited by P. Coleman, M. B. Maple, and A. Millis).

[2] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, M. M. Maška, M. Mierzejewski, B. D. White, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **89**, 125111 (2014).

- [3] L. E. Klintberg, S. K. Goh, P. L. Alireza, P. J. Saines, D. A. Tompsett, P. W. Logg, J. Yang, B. Chen, K. Yoshimura, and F. M. Grosche, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 237008 (2012).
- [4] E. L. Thomas, H.-O. Lee, A. N. Bonkston, S. MaQuilon, P. Klavins, M. Moldovan, D. P. Young, Z. Fisk, and J. Y. Chan, *J. Sol. State Chem.* **179**, 1642 (2006).
- [5] A. L. Cornelius, A. D. Christianson, J. L. Lawrence, V. Fritsch, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and P. G. Pagliuso, *Physica B* **378–380**, 113 (2006).
- [6] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, and P. Witas, *J. Alloys Compds.* **615**, 921 (2014).
- [7] S. K. Goh, D. A. Tompsett, P. J. Saines, H. C. Chang, T. Matsumoto, M. Imai, K. Yoshimura, and F. M. Grosche, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 097002 (2015).
- [8] A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski, *Phys. Rev. B* **91**, 035101 (2015).
- [9] Clear evidence has been found for isoelectronic substitution of Sr occupying *R* atomic sites by Ca, with effect of applying chemical pressure [7].
- [10] H. Luo, J. W. Krizan, L. Muechler, N. Haldolaarachchige, T. Klimczuk, W. Xie, M. K. Fuccillo, C. Felser, and R. J. Cava, *Nat. Commun.* **6**, 6489 (2015).
- [11] J. P. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, H. Barz, J. M. Rowel, D. B. McWhan, J. M. Vandenberg, D. E. Moncton, Z. Fisk, L. D. Woolf, H. C. Hamaker, M. B. Maple, G. Shirane, and W. Thomlinson, *Sol. State Commun.* **34**, 923 (1980); J. L. Hodeau, M. Marezio, J. P. Remeika, and C. H. Chen, *ibid.* **42**, 97 (1982).
- [12] K. Koepnick and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999); I. Opahle, K. Koepnick, and H. Eschrig, *ibid.* **60**, 14035 (1999); K. Koepnick, B. Velicky, R. Hayn, and H. Eschrig, *ibid.* **55**, 5717 (1997); H. Eschrig, K. Koepnick, and I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **176**, 482 (2003); www.fpllo.de
- [13] Computer code ELK FP-LAPW code, version 3.1.12, <http://elk.sourceforge.net/>.
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [15] A. Ślebarski and J. Goraus, *Phys. Rev. B* **88**, 155122 (2013).
- [16] A. Ślebarski, P. Witas, J. Goraus, L. Kalinowski, and M. Fijałkowski, *Phys. Rev. B* **90**, 075123 (2014).
- [17] A. Ślebarski, J. Goraus, and P. Witas, *Phys. Rev. B* **92**, 155136 (2015).
- [18] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983); J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, R. Lässer, Ch. Freiburg, O. Gunnarsson, and K. Schönhammer, *ibid.* **27**, 7330 (1983).
- [19] A. Ślebarski, T. Zawada, J. Spalek, and A. Jezierski, *Phys. Rev. B* **70**, 235112 (2004).
- [20] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [21] Y. Baer and Ch. Zürcher, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 956 (1977); Y. Baer, R. Hauger, Ch. Zürcher, M. Campagna, and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **18**, 4433 (1978).
- [22] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966).
- [23] J. Mulak, *J. Less Common Met.* **121**, 141 (1986).
- [24] The CEF effect in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ parent compound was recently discussed in [6]. In contrast, the low-*T* Schottky anomaly has not been observed in the specific-heat data of $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ [5,25,26]. However, $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ shows a crossover from magnetically correlated state with large value of $C/T \sim 4 \text{ J/K}^2 \text{ mol}_{\text{Ce}}$ to a single impurity state in applied magnetic fields of about 2.5 T. The magnetic correlations are not strong enough to promote long-range order.
- [25] D. T. Adroja, A. M. Strydom, A. P. Murani, W. A. Kockelmann, and A. Fraile, *Physica B* **403**, 898 (2008).
- [26] A. D. Christianson, E. A. Goremychkin, J. S. Gardner, H. J. Kang, J.-H. Chung, P. Manuel, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, and J. M. Lawrence, *Physica B* **403**, 909 (2008).
- [27] K. D. Schotte and U. Schotte, *Phys. Lett.* **55**, 38 (1975).
- [28] P. D. Sacramento and P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **40**, 431 (1989).
- [29] A. K. Bhattacharjee and B. Coqblin, *Phys. Rev. B* **13**, 3441 (1976).
- [30] P. Witas, L. Kalinowski, J. Goraus, M. Fijałkowski, and A. Ślebarski, *Acta Phys. Polon. A* **127**, 309 (2015).
- [31] B. C. Sales, B. D. Mandrus, and R. K. William, *Science* **272**, 1325 (1996).
- [32] G. D. Mahan, B. C. Sales, and J. W. Sharp, *Phys. Today* **50**, 42 (1997).

4.3 Pole krystaliczne i własności stanu podstawowego ciężkofermionowego

$\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

4.3.1 Streszczenie

Zbadano strukturę elektronową, transport elektryczny i podstawowe własności termodynamiczne skutterudyto-podobnego $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ i $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Obliczona gęstość stanów elektronowych z użyciem przybliżenia lokalnej gęstości spinów (LSDA) dobrze pasują do wyników badań fotoemisji elektronów (XPS) pasma walencyjnego $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Podatność magnetyczna i pomiary ciepła właściwego wskazują na sześciokrotnie zdegenerowany multiplet jonu Ce^{3+} rozszczepionego na trzy dublety, przez tetragonalny punkt lokalnej symetrii Ce w układzie regularnym $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ uwidacznia duży wzrost ciepła właściwego $C(T)/T$ przez efekt Kondo, silne korelacje elektronowe i magnetyczne korelacje krótko-zasięgowe, a także wkład elektrycznego pola krystalicznego. $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ jest typowym nadprzewodnikiem BCS, jednak dane z ciepła właściwego i oporu elektrycznego wskazują, że $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ wykazuje drugą fazę nadprzewodzącą w wyższej temperaturze, co jest charakterystyczne dla niehomogenicznych nadprzewodników.

4.3.2 Treść publikacji



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom

Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$



A. Ślebarski*, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas

Institute of Physics, University of Silesia, 40-007 Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 May 2014

Received in revised form 6 July 2014

Accepted 7 July 2014

Available online 14 July 2014

Keywords:

Strongly correlated electron systems

Electronic band structure

Heavy fermions

Superconductivity

ABSTRACT

We report on the electronic structure, electric transport and basic thermodynamic properties of the skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The calculated density of electronic states within the local spin density approximation (LSDA) method well fit the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) valence band spectra of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Magnetic susceptibility and specific heat measurements reveal that the sixfold degenerated multiplet of Ce^{3+} ions splits into three doublets, due to the tetragonal Ce point local symmetry in the cubic $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ system. $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ exhibits a large increase in the specific heat, C/T , data due to Kondo effect and strong electron and short-range magnetic correlations, we also suggest significant contribution of the crystal field effect. $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is typical BCS superconductor, however, specific heat and electrical resistivity data show that $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ also exhibits a second superconducting phase at higher temperatures, which is characteristic of inhomogeneous superconductors.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heavy-fermion (HF) compounds display many of the characteristics of Kondo lattices, whose properties are still a goal of continued experimental and theoretical interest. In general, the heavy-fermion properties of Ce-based intermetallics can be roughly understood in framework of the Kondo-lattice model [1,2], in which the antiferromagnetic exchange coupling J_{cf} of the local f moments and the conduction electron states gives rise to competing processes: the long-range Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) coupling between the local $4f$ magnetic moments mediated by the conduction and the on-site Kondo screening of the localized Ce $4f$ moments by the band states. A delicate interplay between these two competing mechanisms and the crystal field effects (CEF) leads to existence of variety of unusual ground states, including complex magnetic structures, superconducting HF states, and insulating Kondo lattices. Detailed studies of electronic band structure and crystal structure properties of these materials are of fundamental importance for an understanding of their thermodynamic and transport characteristics. Thermoelectricity is the next problem of present investigations of the Ce-based filled cage Kondo systems, where the thermoelectric

properties due to low phonon thermal conductivities resulting from rattling of the atoms inside the cages are strongly enhanced at low temperatures by sharp features in the electronic density of states at the Fermi energy. Both effects are expected in the series of skutterudite-related $\text{R}_3\text{M}_4\text{X}_{13}$ compounds, first reported by Remeika et al. [3], where R is a rare-earth element and M is a transition metal and X = pnictide.

The system $\text{R}_3\text{M}_4\text{X}_{13}$ has also generated much interest due to their physical properties, such as subtle structural transition from a simple cubic phase to the superlattice variant with accompanying distinct anomalies in the electrical resistivity [4], magnetic susceptibility and specific heat [5–9], quantum criticality [10,11], superconductivity [12–14], and the coexistence of magnetism and superconductivity [15]. A quasi-skutterudite superconducting $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ is a good example of the electron correlated system with the superlattice quantum critical point (QCP) reported under chemical or physical pressure [11].

Such a diversity of behaviors and variety of electronic ground states in cubic $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ motivated us to investigate $\text{R}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, where R = Ce and La. The both compounds crystallize in the simple cubic $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ structure (space group $Pm\bar{3}n$) [16]. $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ was characterized as BCS superconductor. We show evidence of nanoscale inhomogeneity as a bulk property of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ in the sense that the sample exhibits electronic disorder over length scale of coherence, and the CEF effect in the magnetic susceptibility, specific heat and electric transport properties of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

* Corresponding author.

E-mail address: andrzej.slebarski@us.edu.pl (A. Ślebarski).

2. Experimental details

Polycrystalline $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ samples have been prepared by arc melting the constituent elements on a water cooled copper hearth in a high-purity argon atmosphere with an Al getter. The samples were remelted several times to promote homogeneity and annealed at 870 °C for 12 days. Almost no mass loss ($\leq 0.2\%$) occurred during the melting and annealing process. All samples were carefully examined by X-ray diffraction analysis and found to be single phase with cubic structure (space group $Pm\bar{3}n$) [8].

Electrical resistivity ρ was investigated by a conventional four-point ac technique using a Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS). Electrical contacts were made with 50 μm -gold wire attached to the samples by spot welding.

Specific heat C was measured in the temperature range 0.4–300 K and in external magnetic fields up to 9 T using a Quantum Design PPMS platform. Specific heat $C(T)$ measurements were carried out on plate-like specimens with masses of about 10–15 mg utilizing a thermal-relaxation method. The dc magnetization M and magnetic susceptibility χ results were obtained using a commercial superconducting quantum interference device magnetometer from 1.8 K to 300 K in magnetic fields up to 7 T.

The valence band XPS spectra were obtained with monochromatized Al K_{α} radiation at room temperature using a PHI 5700 ESCA spectrometer. The polycrystalline sample was broken under high vacuum better than 6×10^{-10} Torr immediately before taking a spectrum.

The band structure calculations were accomplished using fully relativistic full potential local orbital (FPLO) method (FPLO9-00-34 computer code [17]) within the local spin density approximation (LSDA). The exchange correlation potential V_{xc} was used in the form proposed by Perdew-Wang [18]. The number of k -points in the irreducible wedge of Brillouin Zone was 20 for both $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ systems, due to a large volume of the unit cell this number was found sufficient to obtain well converged results. The spin-orbit interactions considered within fully relativistic calculations reduce symmetry of the magnetic unit cell depending on the chosen magnetization axis. In our calculations we used [0,0,1] as the chosen direction of the magnetization axis.

3. Results and discussion

3.1. Electronic structure

The valence band (VB) XPS spectra for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ we presented in the previous report [8]. Here we compare these valence band XPS data with the calculated for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ density of states to obtain the contribution of Ce, Ru, and Sn electronic states in the VB XPS spectrum. Fig. 1 displays the VB XPS spectra for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and the La counterpart, and the calculated partial densities of states (DOS) of Ce, Ru, Sn1, and Sn2 atoms. Direct comparison of the $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ VB XPS spectra shows that there is no difference in their shape, which means that the Ce 4f states give only a small contribution to the measured spectrum. To justify this result we also present the Ce 4f contribution to the XPS VB spectrum

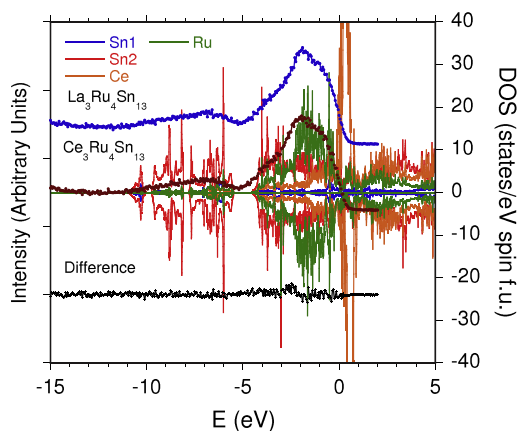


Fig. 1. The XPS valence band spectra of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and their difference. The VB XPS spectrum of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is compared with the calculated FPLO atom-resolved density of states within LSDA approximation. The VB XPS data were first presented in Ref. [8].

by plotting the partial Ce 4f density of states. It is clearly visible that the Ce 4f states give only a small contribution to the measured spectrum, as compared to the other valence band states presented in Fig. 1, in consequence such a slight signal is not distinctly detected. The comparison of the theoretical and experimental results shows that the calculated DOSs reflects all features existing in the XPS VB spectra of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The most intense peak at about 1.8 eV originates mainly from the Ru 4d states hybridized with 5p states of Sn2. The second maximum at about 7 eV is related to the Sn2 5s states hybridized with the d states of Ru. Figs. 2–4 show the partial atom-resolved DOSs for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The results revealed strong hybridization between the Ru 4d and Sn2 2p states. The interaction between Ce and Ru as well as Sn2 atoms is realized by the coupling of 4f and conduction-band states. Recently [8], we suggested that the strong charge accumulation in the bonding of nearest neighboring Sn2 and metal M atoms can be a reason of local distortion of the Sn_{12} cages, which then modifies the electronic structure and in effect physical properties of the similar compounds at the lower temperatures. Fig. 5 shows the total energy of the simulated $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ crystal vs the fixed spin moment (FSM) derived from FSM calculations using the virtual crystal approximation (VCA). For stoichiometric compound $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ the energy vs magnetic moment plot shows a broad minimum at about 4 μ_B per unit cell, which indicates that the system becomes magnetically unstable. Recently, we also calculated similar effect for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [19], and showed this magnetic minimum in the energy vs magnetic moment plot at about 1.8 μ_B/cell . For comparison, we present in Fig. 5 the calculated total energy vs FSM curve for stoichiometric compound $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, which does not exhibit any minimum, and the system seems to form more stable nonmagnetic ground state. This theoretical analysis also suggests that the weakly magnetic ground state or low-temperature magnetic correlations are more possible in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ than in $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. The VCA theoretical simulation of vacancies at the 2a sites also revealed [19] that the magnetic ground state of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13\pm\delta}$ is very sensitive to the Sn content, and even slight nonhomogeneity or nonstoichiometry of the sample ($\delta \approx \pm 0.1$) can result in ground state magnetic properties, as was experimentally reported for $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ in Ref. [20]. One can therefore speculate, that the reference alloys $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ have also tendency to form slightly nonstoichiometry phases, which could give a reason for an inhomogeneous superconductivity below T_c^* and above T_c of the bulk superconducting phase (will be discussed in Section 3.4). Note that this observation contrasts with $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ where a well-defined single superconducting phase was obtained [21].

In the cubic structure of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ -type the Sn2 atoms form a $\text{M}(\text{Sn}_2)_6$ trigonal prism which are arranged in a three-dimensional

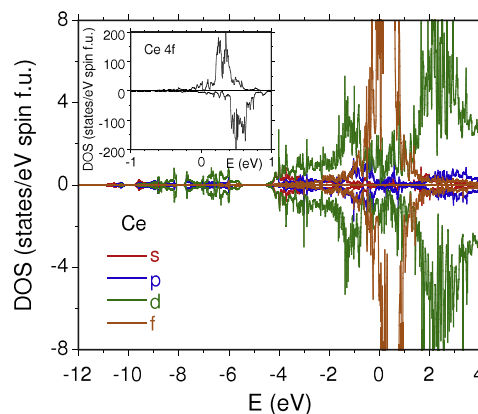


Fig. 2. Atomic partial density of states for Ce in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

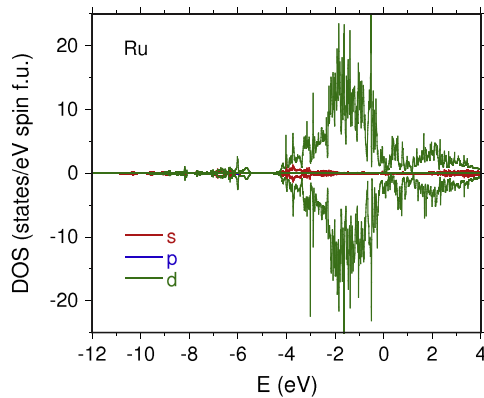


Fig. 3. Atomic partial density of states for Ru in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

network containing two different cages, one occupied by Ce and the other by Sn1. Recently [6,8], we reported that the distances $\text{Sn1}(\text{Sn2})_{12}$ are evidently temperature dependent, which suggests that the low- T structure is locally distorted with respect to the structure at the room temperature. A subtle structural transition from the simple cubic structure at room temperature to a superlattice variant observed below ~ 160 K leads to the anomaly in the temperature dependencies of lattice parameters, specific heat, magnetic susceptibility, and resistivity of several $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ compounds [8,7], while the density functional (DFT) calculations showed high charge density accumulation between metal M and Sn2 atoms, which implies a strong covalent bonding interaction [19,22]. In order to estimate the impact of the Sn₁₂ icosahedra on the structural change in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, we calculated the total energy of the crystal, considering the tetragonal local symmetry of the Sn₁₂ cage resulting from the shift of $24k$ sites by 0.0308 Å in y direction. This small change leads to the change of the total energy of crystal by $\Delta E = 0.981$ eV. As a consequence of the Sn2 displacements one can expect the phonon excitation with energy $\Delta E = \frac{1}{2}k\Delta y^2$ at about $T = \hbar\omega/k_B \cong 100$ K, which is of the order of the structural distortion at $T_D \sim 160$ K.

A stable configuration of the Ce $4f$ shell in $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ obtained from the core-level XPS spectra, as well as a possible magnetic and

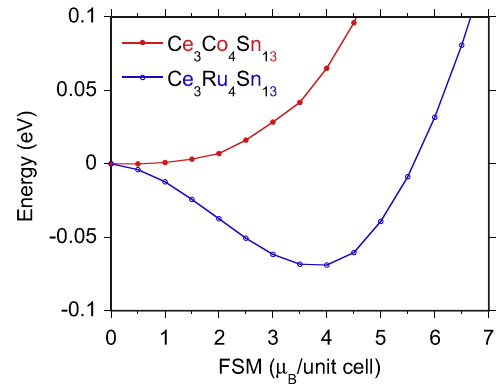


Fig. 5. The total energy vs FSM curves derived from fixed spin moment calculations for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, simulated using the VCA approach. The FSM values represent the total magnetic moments calculated per unit cell.

structural instability predicted within VCA approach are the basis for further discussion of its magnetic and specific heat data and the electric transport properties.

3.2. Magnetic properties

Fig. 6a shows the magnetization M vs B isotherms for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. They are well approximated by the Langevin function $L(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$, where $\xi = \mu B/k_B T$ with total magnetic moment $\mu = 0.75\mu_B$ (obtained for the isotherm at $T = 2$ K). The magnetization does not show any hysteresis in the field dependence of M . Fig. 6b displays the magnetization M vs B isotherms for $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, typical of diamagnetic materials and a symmetric hysteresis loop at $T = 2$ K, characteristic of irreversible superconductivity. A low-field small positive contribution in M vs B isotherms is probably due to spin fluctuations. Recently, we argued that the spin fluctuations can be a possible origin of these low-temperature anomalies [8] since LSDA calculations revealed a significant contribution of Rh [19] or Co [22] d -states to the Fermi surface of $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and in consequence the nesting instabilities. Fig. 7 shows the temperature dependence of the dc magnetic susceptibility, $\chi(T)$, measured in a magnetic field of

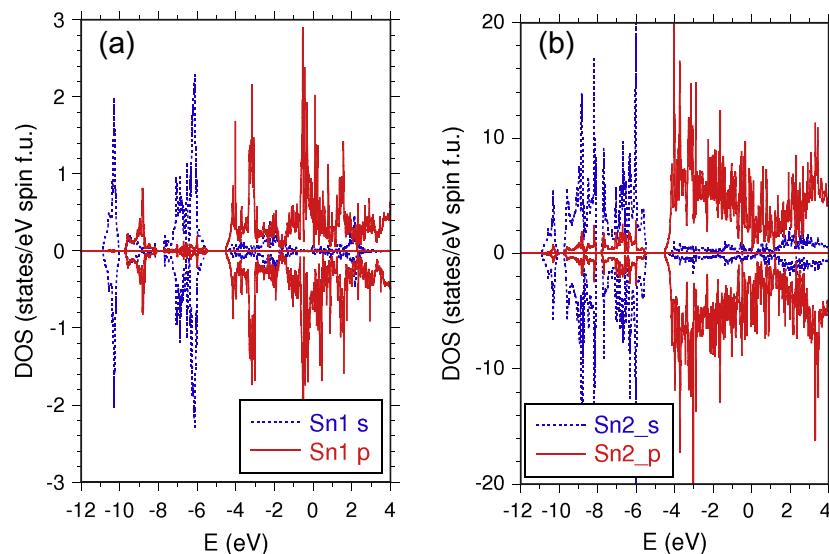


Fig. 4. Atomic partial density of states for Sn (Sn1 in $2a$ and Sn2 in $24k$ Wyckoff sites) in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

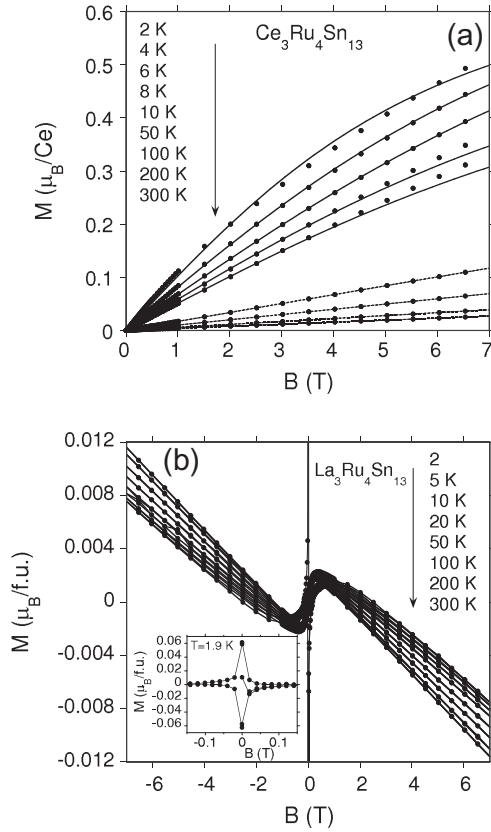


Fig. 6. Magnetization M per formula unit vs magnetic field B measured at different temperatures for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (panel a) and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (b). In (a) the solid lines are fits of the Langevin function to the magnetization data at 2, 4, 6, 8, and 10 K. The inset in panel (b) displays a symmetric hysteresis loop at $T = 2$ K in the superconducting state of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$.

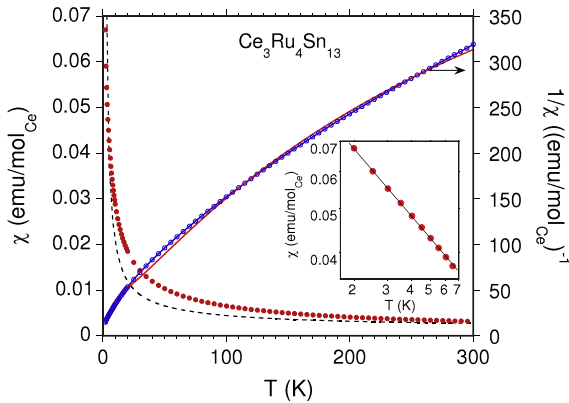


Fig. 7. Magnetic susceptibility χ of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ in external field of 1000 Gauss. The dotted line shows the CEF fit to $\chi(T)$ data for the ground state quartet (Γ_8) and excited doublet (Γ_7) separated by 150 K. The red line shows the CEF fit to $1/\chi$ data for the Γ_7 ground state separated from Γ_8 quartet by 70 K. The blue line represents the CEF fit to $1/\chi$ data for the two excited doublets separated from the ground state doublet by energy $\Delta_1 = 10$ K and $\Delta_2 = 165$ K, respectively. The inset displays the low- T χ vs T in the log-log scale. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

1000 Gauss, and inverse susceptibility data, $1/\chi$, for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. At the high temperature region ($T > 120$ K) the $\chi(T)$ data are approximated by a modified Curie-Weiss (CW) law of the form $\chi = \chi_0 + (a\mu)^2/(T + bT_K)$, with $a = 0.85$ and $bT_K = -11.1$ K. This

expression usually well approximates the χ data of the Kondo ion impurity of spin S and $\mu^2 = \mu_B^2 g^2 S(S+1)$ for the range of temperatures above about $2T_K$, and with $a \approx 0.9$ and $b \equiv \theta_{CW}/T_K \sim 2.5 \div 10$ [23]. The lowering of the $4f$ electron magnetic moment μ by the factor a due to the screening effect is characteristic of the Kondo lattice system, as well as the relation between the Curie-Weiss temperature θ_{CW} and Kondo temperature T_K [2]. The curvature in $1/\chi$ as well as high temperature effective moment $\mu < 2.54 \mu_B$ expected for Ce^{3+} ion suggests, however, the presence of both the crystalline-electric field and Kondo effect. In a cubic environment, the CEF will split the sixfold-degenerate Ce Hund's rule $J = 5/2$ into Γ_7 doublet and Γ_8 quartet [24]. An entropy analysis of the specific heat data (will be discussed in Section 3.3) suggests the quartet as a ground state, or alternatively Γ_7 ground state and low lying excited Γ_8 quartet. In Fig. 7 the both scenarios do not fit well the $\chi(T)$ data. The CEF susceptibility is given by the expression

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{N(g_J \mu_B)^2}{Z} \times \left(\sum_{m \neq n} |\langle m | J_i | n \rangle|^2 \frac{1 - e^{-\beta \Delta_{mn}}}{\Delta_{mn}} e^{-\beta E_n} + \sum_n |\langle n | J_i | n \rangle|^2 \beta e^{-\beta E_n} \right) + \chi_0 \quad (1)$$

where g_J is the Lande g -factor, E_n and $|n\rangle$ are the n th eigenvalue and eigenfunction, respectively, J_i is a component of the angular momentum, and $\Delta_{mn} = E_n - E_m$, $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ and $\beta = 1/k_B T$.

The experimental $1/\chi(T)$ curve can be, however, well described in terms of CEF model considering the tetragonal Ce point symmetry, where the $J = 5/2$ multiplet of Ce^{3+} ion splits into three doublets separated from the ground state by energies $\Delta_1 = 10$ K and $\Delta_2 = 165$ K, respectively. The similar lower local symmetry also well explains the χ_{CEF} of $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [19]. The Van Vleck formula supplemented by the temperature-independent Pauli contribution χ_0 takes the form

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{N\mu_B^2}{k_B} \sum_i \frac{(a_i/T + b_i)e^{-\beta \Delta_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \Delta_i}} + \chi_0, \quad (2)$$

where summations run over all i states of energies E_i and $\Delta_i = E_i - E_0$, and k_B is a Boltzman constant. Each thermally populated level contributes to the susceptibility: (i) by the low-frequency term, otherwise orientation-, diagonal-, or Curie-term a_i/T ; (ii) by the high-frequency term, otherwise polarization-, off diagonal-, or Van Vleck-term b_i . The first is the manifestation of the presence of a permanent magnetic moment (existing without the applied magnetic field), the second contribution is of polarization origin and the corresponding magnetization is a sum of small induced moments that are collinear with the external field [25].

Fitting this expression to the experimental $1/\chi$ data (c.f., Fig. 7) yields the following energies: $\Delta_1 = 10.2$ K, and $\Delta_2 = 165.5$ K. The inset to Fig. 7 shows the temperature dependence of magnetic susceptibility of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ which follows the power law behavior, $\chi \sim T^{-1/2}$. Such a $T^{-1/2}$ diverging behavior as $T \rightarrow 0$ is predicted by Suhl-Nagaoka theory [26]. A well-defined $T^{-1/2}$ term in the susceptibility occurs in Ce-based materials, which may be a single-impurity effect [27]. The magnetic and electrical transport properties of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ will be discussed below in Section 3.4.

3.3. Specific heat and electrical resistivity under applied magnetic field

Fig. 8 shows specific heat $C(T)$ and $C(T)/T$ for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The specific heat displays a broad peak at ~ 3 K in the $C(T)$ and $C(T)/T$ data which is almost not field dependent, whereas below the 3 K maximum the $C(T)/T$ data in Fig. 8b show a behavior characteristic of heavy Fermi liquid with an increasing C/T when $T \rightarrow 0$

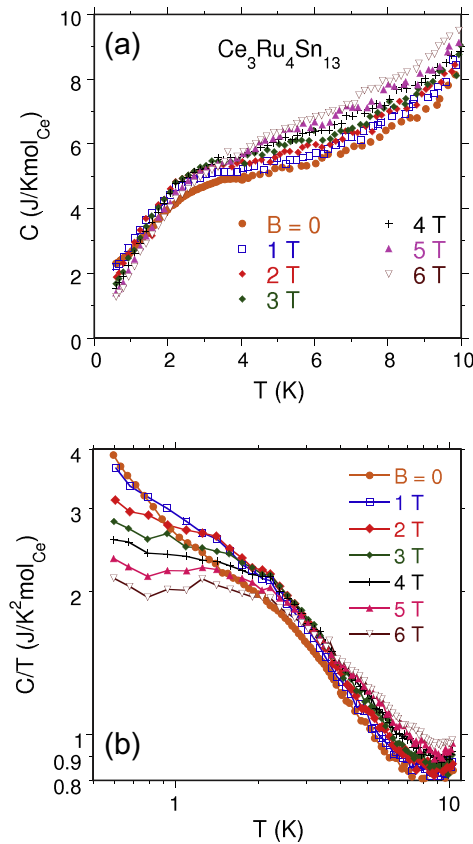


Fig. 8. Heat capacity $C(T)$ and $C(T)/T$ data in various applied magnetic fields for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The zero-field $C(T)/T \sim T^{-0.74}$ for $T < 1$ K.

and its large value of about $4.5 \text{ J/K}^2\text{mol}_{\text{Ce}}$ expected for $T = 0$. While the zero-field low- T $C(T)$ data are well approximated by the $S = 1/2$ Kondo models [28,29], with Kondo temperature $T_K \sim 2$ K (c.f. Fig. 9) and a $T^{-0.74}$ diverging $C(T)/T$ behavior as $T \rightarrow 0$, the

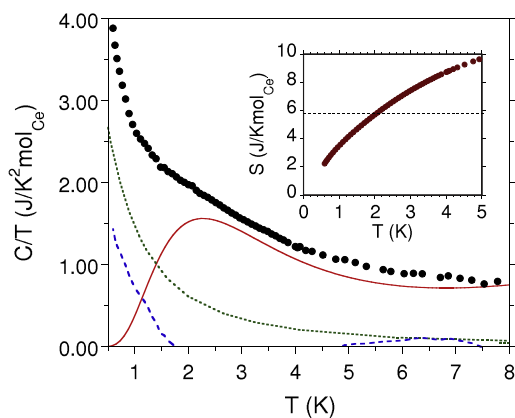


Fig. 9. Specific heat of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ presented as $C(T)$, obtained at the magnetic field $B = 0$. The red line represents the CEF contribution assuming two excited doublets separated from the ground state by energy gaps $\Delta_1 = 7$ K and $\Delta_2 = 200$ K. The green dotted line represents the Kondo impurity contribution with $T_K = 2$ K. The blue dotted line shows the difference between the experimental data and the calculated specific heat and could be a magnetic contribution to the low- T specific heat from the magnetic correlations. The inset shows magnetic entropy S , the low temperature heat capacity gives $S = R \ln 2$ (dotted line) already at 2 K. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

broad peak in $C(T)$ at ~ 3 K does not show the typical features of the Kondo impurity model. Within the single-channel Kondo impurity model for spin $1/2$ the specific heat has a peak at $0.45T_K$ which shifts towards higher temperatures as the field increases [30]. It seems, that the cause of this anomaly in the specific heat is more complex, and the possible reason would be the crystal electric field of the tetragonal Ce point symmetry of the distorted cage. In Fig. 9 the zero-field $C(T)/T$ data for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ are well approximated by expression $C(T)/T = 1/T(\beta T^3 + C_{\text{Kondo}} + C_{\text{Sch}})$, where βT^3 represents the phonon contribution, C_{Kondo} is the $S = 1/2$ Kondo impurity contribution, and C_{Sch} is the CEF Schottky anomaly assuming that two excited doublets are separated from the ground state by the energies $\Delta_1/k_B = 7$ K and $\Delta_2/k_B = 200$ K. The Schottky contribution to $C(T)$ is given by the expression

$$C_{\text{Sch}} = R \frac{1}{Z} \left[\sum_i g_i (\beta E_i)^2 e^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z} \left(\sum_i g_i \beta E_i e^{-\beta E_i} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

The magnetic entropy shown in the inset to Fig. 9 calculated from $S(T) = \int_0^T \frac{C}{T} dT$ is $R \ln 2$ at 2 K and is $R \ln 4$ at about 8 K, which suggests the low lying doublet above the doublet ground state.

Fig. 10 displays the temperature dependence of the electrical resistivity for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and the difference $\Delta\rho$. A broad maximum in the magnetic resistivity $\Delta\rho$ at a temperature of 3.2 K can be associated with the crystal field effect, since the heat capacity measurements revealed a Schottky anomaly at similar T -range. Above the maximum $\Delta\rho \sim -\ln T$ up to 15 K, which is indicative for incoherent Kondo scattering. This kind of complex behavior is typical for Ce-based Kondo systems with strong CEF [32] and suggests the low-lying excited doublet with $\Delta_1 \sim 10$ K. The next significant anomalous behavior in the $\Delta\rho(T)$ data is observed at the temperature $T_D \sim 110$ K, which may be caused by a subtle structural transition from a simple cubic structure at the room temperature to a low- T superlattice variant. Reporting to our earlier reports [19,8] there is a connection between charge accumulation in the bonding of nearest-neighboring Sn2 and Ru atoms, leading to a local distortion of the cages which then modifies the electronic structure of the compound and its diverse physical properties. Fig. 11 displays the temperature dependence of the electrical resistivity under applied magnetic fields for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. In panel (b) the low-temperature ρ maximum is almost not field dependent under applied fields $B < 3$ T, while the maximum shifts to higher temperatures in the fields larger than 3 T. This behavior can result from the CEF with small value of crystal field splitting Δ_1 in presence of a single ion Kondo effect. Further analysis of the

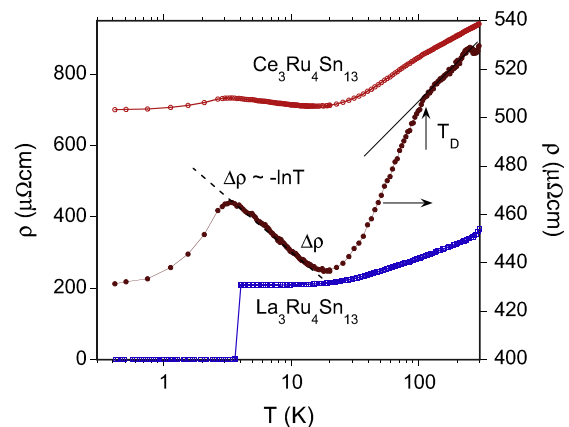


Fig. 10. Temperature-dependent electrical resistivity ρ of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and the difference $\Delta\rho$, which represents the magnetic contribution to the resistivity data of Ce-sample.

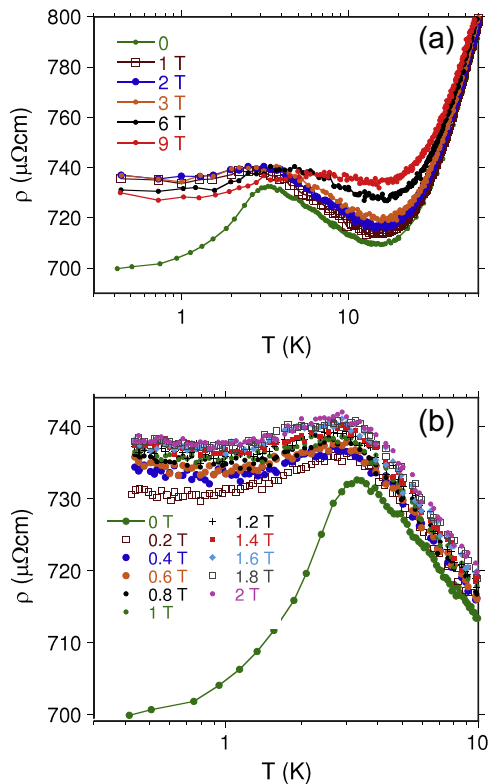


Fig. 11. Temperature dependence of the electrical resistivity under applied magnetic fields for $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Panel (b) exhibits details for the fields $B \leq 2$ T.

magnetoresistance is performed in the framework of the single ion Kondo model [31]. In this model the magnetoresistance defined as $MR \equiv \Delta\rho/\rho(0) = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0)$ is the function of $B/(T + T^*)$, where T^* is a characteristic single impurity temperature, related to Kondo temperature. In order to test this scaling relation, the MR data are presented in Fig. 12 as a function of $B/(T + T^*)$ with overlap of the MR curves measured for $T < 3$ K. The characteristic temperature $T^* = 6$ K. It is also found that $\Delta\rho/\rho(0)$ exhibits a slightly positive broad peak at about the fields $B/(T + T^*) \sim 0.3$ T/K, while for larger fields MR is negative. The positive $\Delta\rho$ at low fields can be understood by considering an enhancement of spin disorder scattering due to formation of a magnetically correlated

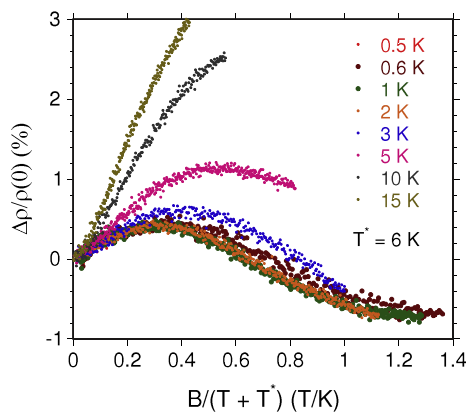


Fig. 12. Magnetoresistance $\Delta\rho/\rho(B=0)$ vs $B/(T + T^*)$ at fixed temperatures, $\Delta\rho = \rho(B) - \rho(0)$.

state (c.f. Refs. [10,5]). At $T = 2$ K MR at the higher magnetic fields ($B > 2.5$ T) obeys the scaling function $\Delta\rho/\rho(0) \sim -M^2$, expected for the conventional magnetoresistance due to the reduced scattering by field. Therefore the complex MR vs B behavior could be attributed to the coexistence of magnetic correlations, anisotropy induced by anisotropic CEF, and HF state.

3.4. Superconducting properties of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$

$\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ were categorized as BCS superconductors [14]. In this report we present a comprehensive thermodynamic and electrical resistivity study on a new $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ superconductor. Fig. 13 displays the temperature dependence of the electrical resistivity under applied magnetic fields. The critical temperature T_c^* is defined as the temperature at 50% of the normal-state resistivity value. The zero-field resistivity exhibits the superconducting state below 3.75 K. In Fig. 14, we present the $H - T$ phase diagrams, where T_c^* s are obtained from electrical resistivity under several magnetic fields. The ac magnetic susceptibility in Fig. 15b shows evidence of two superconducting phases; an inhomogeneous superconducting state below T_c^* and a bulk superconducting phase below $T_c = 1.55$ K, this T_c state is also well evidenced by the specific heat data in Fig. 15a. χ gradually decreases in the temperature window between T_c^* and T_c , and saturates below T_c . The saturation of χ agrees with a specific heat jump with a magnitude which remains in agreement with the BCS theory. The presence of two sharp superconducting transitions can be explained in terms of two distinct superconducting phases, which are separated in space and/or involve different energy bands. The high-temperature phase has a much smaller volume of the sample which, however, allows for dissipationless charge currents. We note, that this high- T_c volume is, however, larger in the $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ sample comparing with $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, where similar effect have been observed too [21]. The Ginzburg-Landau (GL) theory well approximates the both $H - T$ diagrams for $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The best fit of the equation $H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \frac{1-t^2}{1+t^2}$, where $t = T/T_c$ gives a value for the upper critical field $H_{c2}^*(0) = 3.05$ T and $H_{c2}(0) = 1.45$ T, respectively for the inhomogeneous high-temperature phase and the T_c -superconducting state. The upper critical field H_{c2} can be used to estimate the coherence length. Within the weak-coupling theory [33] $\mu_0 H_{c2}(0) = \Phi_0/2\pi\xi_0^2$, so that the coherence length is estimated to be $\xi_0 = 18$ nm for the bulk superconducting phase (the flux quantum $\Phi_0 = h/2e = 2.068 \times 10^{-15}$ T m²). For the high-temperature phase $\xi_0^* = 9$ nm. Under zero magnetic field, $C(T)$

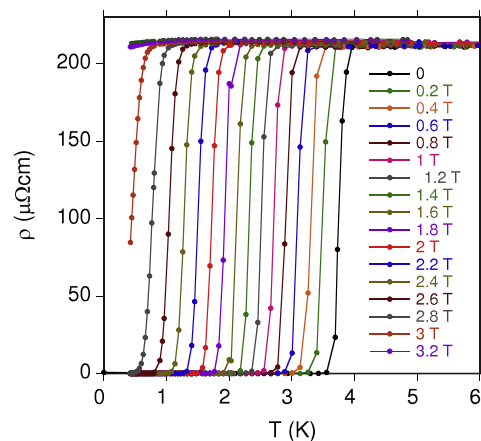


Fig. 13. Temperature-dependent electrical resistivity ρ of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ at various externally applied magnetic fields. The data are presented with a field increment 0.2 T.

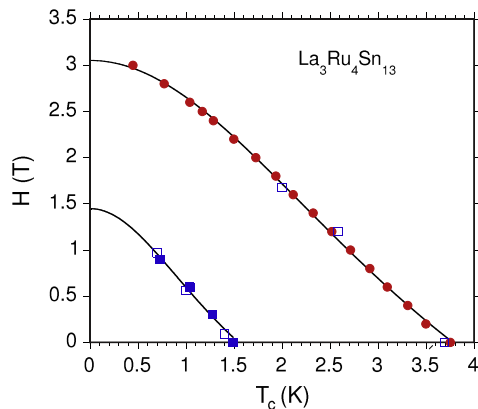


Fig. 14. Temperature dependence of the upper critical fields H_{c2} in the $H-T$ phase diagram for $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. The solid lines represent a fit using the Ginzburg-Landau model of $H_{c2}(T)$. The temperatures T_c^* (red filled circles) are obtained from electrical resistivity data under H . The filled blue square data points represent T_c values obtained in a plot of C/T vs T in Fig. 16a on the line $H = \text{const}$. For the $T = \text{const}$ line, the blue unfilled squares represent the temperature of the break points in the plot of $C(T = \text{const})$ vs H (as shown in Fig. 16). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

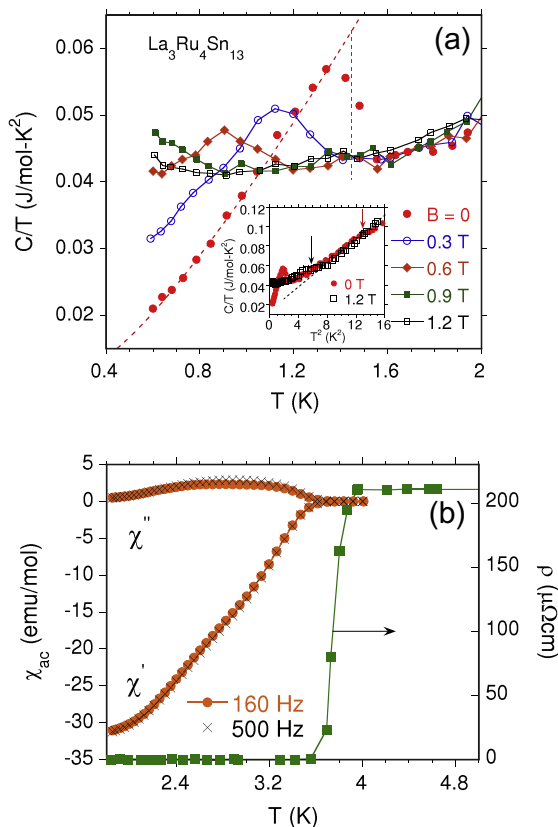


Fig. 15. Temperature dependence of specific heat, $C(T)/T$, of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ (a) at different magnetic fields. The dotted line is the best fit of the expression $C(T)/T = \gamma + \beta T^2 + A \exp(-\Delta(0)/k_B T)$ to the data. The inset shows the C/T vs T^2 . An arrows indicates T_c^* for the data obtained at zero magnetic field (red points) and at the field of 1.2 T (squares), respectively. Panel (b) shows the ac magnetic susceptibility measured in the field of 1 Gauss at different frequencies (160 Hz and 500 Hz) and compared with the zero field resistivity of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

exhibits exponential temperature behavior, characteristic of BCS s -wave superconductivity. The $C(T)/T$ data in Fig. 16a are well fitted by expression $C(T)/T = \gamma_0 + \beta T^2 + A \exp[-\Delta(0)/k_B T]$, where $\gamma_0 = 9.9 \text{ mJ/molK}^2$, $\beta = 0.014 \text{ J/molK}^2$, and $\Delta(0) = 1.5 \text{ K}$ [$\Delta(0)$ is the energy gap at $T = 0$, and in the simple estimate $\beta = N \frac{12}{5} \pi^4 R \theta_D^{-3}$ gives $\theta_D \approx 150 \text{ K}$]. BCS theory provides within the weak-coupling limit a relation between the jump of the specific heat at T_c and the normal state electronic contribution, γ ; i.e., $\Delta C/(\gamma T_c) = 1.43$. We estimated $\Delta C/(\gamma T_c) \approx 1.6(1)$ for $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$, taking the appropriate quantities as derived from Fig. 15. The specific heat data give $2\Delta(0)/k_B T_c$ ratio value of 2.1 which is smaller than those expected from the BCS theory ($2\Delta(0)/k_B T_c = 3.52$) and indicates rather weak coupling superconducting phase. Comparing the both $H-T$ diagrams we conclude, that the both phases have similar superconducting properties. Anomalies similar to those obtained in $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ are also present in other superconducting heavy fermions, e.g., in CeIrIn_5 [34], or $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ [35,36], where the discrepancy between T_c s determined from different measurements were also explained by the presence of an inhomogeneous superconducting phase. The question however remains, what induces the inhomogeneity of the superconducting order parameter? The presence of a small number of impurities is one of the possible explanations. This scenario is supported by the observation of $T_c^* > T_c$. In strongly correlated systems it has been shown [38] that the magnitude of the superconducting order parameter can be increased in the vicinity of an impurity, however, the T_c^* effect is too strong in $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Another possible reason of the drop in resistivity could be a surface effect, while the bulk superconducting transition is revealed by specific heat measurements. This seems not to be a case, we measured resistivity of two different samples cut from one piece of $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and for the both, the T_c^* value was obtained the same. Also the susceptibility χ vs T data in Fig. 15 does not confirm this scenario and exhibits the continuous increase of the diamagnetic signal in the sample when $T \rightarrow 0$ due to the presence of inhomogeneous superconducting phase with spatial distribution of the magnitude of the superconducting energy gap Δ (c.f. Ref. [21]). We assumed a scenario based on a presence of the inhomogeneous superconducting regions. Very recently we showed evidence of nanoscale inhomogeneity as a bulk property in similar system $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [21] in the sense that the sample exhibits electronic disorder over length scales similar

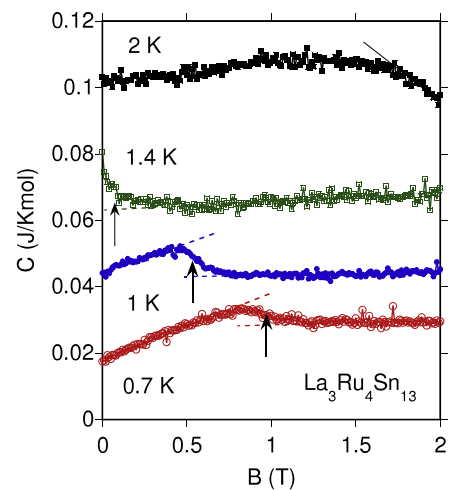


Fig. 16. Heat capacity vs magnetic field at constant temperature. Arrows indicate T_c . A change of the slope of $C(H)$ at $T = 2 \text{ K}$ indicates the critical temperature T_c^* .

to the coherence length, which can not be removed by any standard annealing procedure. Such a substantial nanoscale electronic inhomogeneity has been also observed in high- T_c materials. This interpretation could also be supported by the VCA calculations vs changed number of vacancies [19], which suggested various physical properties of the inhomogeneous $\text{La}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ -type compounds in relation to the stoichiometric counterparts.

4. Conclusions

Both, $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ crystallize in the cubic structure of $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ -type. The Ce 3d XPS spectra point to a stable configuration of the Ce 4f shell in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ and relatively weak hybridization Δ of the 4f and conduction band states with Δ of about 70 meV [8]. The stable configuration of the 4f shell of Ce is consistent with the magnetic susceptibility measurements. The low-temperature thermodynamic properties of $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ are determined by crystal field splitting of the $J = 5/2$ multiplet into three doublets, where the first excited doublet is separated from the ground state doublet only by about 7 K. This leads to abnormal behaviors observed at ~ 3 K in the specific heat data. The low-temperature C/T is determined by the CEF, Kondo effect and the magnetic correlations. $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ is a new BCS superconductor. $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ exhibits two superconducting transitions in a weak magnetic field, characterized by two step-like drops in the ac magnetic susceptibility as a function of temperature below T_c^* , by a sharp drop in the electrical resistivity at $T_c^* = 3.75$ K, and by a significant discontinuity in the specific heat at $T_c = 1.5$ K ($T_c < T_c^*$). This complicated anomaly is interpreted in the context of the presence of an inhomogeneous superconducting phase between T_c and T_c^* . Similar behavior has been observed for a few other superconducting heavy fermion systems including $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ [35,36], CePt_3Si [37], and CeIrIn_5 [34]. Our results contribute towards developing a better understanding of this complex behavior in novel superconducting materials. At the current stage of research, the specific heat data do not confirm two distinct superconducting gaps similar to the typical two-gap superconductors MgB_2 [39], or $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ [40].

Acknowledgments

We thank the National Science Centre (NCN) for financial support, on the basis of Decision No. DEC-2012/07/B/ST3/03027. One of us (M.F.) thanks the National Science Centre (NCN) for financial support, on the basis of Decision No. DEC-2011/01/N/ST3/03476.

References

- [1] S. Doniach, *Physica B* 91 (1997) 231.
- [2] A.C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [3] J.P. Remeika, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, H. Barz, J.M. Rowel, D.B. McWhan, J.M. Vandenberg, D.E. Moncton, Z. Fisk, L.D. Woolf, H.C. Hamaker, M.B. Maple, G. Shirane, W. Thomlinson, *Sol. State Commun.* 34 (1980) 92; J.L. Hodeau, M. Marezio, J.P. Remeika, C.H. Chen, *ibid.* 42 (1982) 97.
- [4] E.L. Thomas, H.-O. Lee, A.N. Bonkston, S. MaQuilon, P. Klavins, M. Moldovan, D.P. Young, Z. Fisk, J.Y. Chan, J. Sol. State Chem. 179 (2006) 1642.
- [5] U. Köhler, A.P. Pikul, N. Oeschler, T. Westerkamp, A.M. Strydom, F. Steglich, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 386207.
- [6] A. Ślebarski, B.D. White, M. Fijałkowski, J. Goraus, J.J. Hamlin, M.B. Maple, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 205113.
- [7] C.S. Lue, H.F. Liu, S.-L. Hsu, M.W. Chu, H.Y. Liao, Y.K. Kuo, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205120.
- [8] A. Ślebarski, J. Goraus, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 155122.
- [9] H.F. Liu, C.N. Kuo, C.S. Lue, K.-Z. Syu, Y.K. Kuo, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 115113.
- [10] A.L. Cornelius, A.D. Christianson, J.L. Lawrence, V. Fritsch, E.D. Bauer, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, P.G. Pagliuso, *Physica B* 378–380 (2006) 113.
- [11] L.E. Klintberg, S.K. Goh, P.L. Alireza, P.J. Saines, D.A. Tompsett, P.W. Logg, J. Yang, B. Chen, K. Yoshimura, F.M. Grosche, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 237008.
- [12] C. Israel, E.M. Bittar, O.E. Agüero, R.R. Urbano, C. Rettori, I. Torriani, P.G. Pagliuso, N.O. Moreno, J.D. Thompson, M.F. Hundley, J.L. Sarrao, H.A. Borges, *Physica B* 359–361 (2005) 251.
- [13] Y. Mudryk, A. Grytsiv, P. Rogl, C. Dusek, A. Galatanu, E. Idl, H. Michor, E. Bauer, C. Godart, D. Kaczorowski, L. Romaka, O. Bodak, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 7391.
- [14] N. Kase, H. Hayamizu, J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184509.
- [15] J. Yang, B. Chen, Ch. Michioka, K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 113705.
- [16] T. Mishra, Ch. Schwickert, T. Langer, P. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* 66 (2011) 664.
- [17] K. Koepf, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1743; I. Opahle, K. Koepf, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 14035; K. Koepf, B. Velicky, R. Hayn, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 5717; H. Eschrig, K. Koepf, I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* 176 (2003) 482. www.fpllo.de.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [19] M. Gamza, W. Schnelle, A. Ślebarski, U. Burkhardt, R. Gumeniuk, H. Rosner, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 359208.
- [20] Y. Oduchi, C. Tonohiro, A. Thamizhavel, H. Nakashima, S. Morimoto, T.D. Matsuda, Y. Haga, K. Sugiyama, T. Takeuchi, R. Settai, H. Hagiwara, Y. Onuki, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 249.
- [21] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, M.M. Maška, M. Mierzejewski, B.D. White, M.B. Maple, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 125111.
- [22] G. Zhong, X. Lei, J. Mao, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 094424.
- [23] M.D. Daybell, in: G.T. Rado, H. Suhl (Eds.), *Magnetism*, Vol. V, Academic Press, New York, 1973, p. 121.
- [24] K.R. Lea, M.J.K. Leask, W.P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* 23 (1962) 289.
- [25] J. Mulak, *J. Less Common Metals* 121 (1986) 141.
- [26] D.R. Hamann, *Phys. Rev.* 158 (1967) 570; P.E. Bloomfield, D.R. Hamann, *ibid.* 164 (1967) 856.
- [27] A.S. Edelstein, *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968) 1348.
- [28] V.T. Rajan, J.H. Lowenstein, N. Andrei, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 497.
- [29] H.-U. Desgranges, K.D. Schotte, *Phys. Lett. A* 91 (1982) 240.
- [30] P.D. Sacramento, P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 431.
- [31] P. Schlottmann, *Phys. Rep.* 181 (1989) 1.
- [32] S. de Gennaro, E. Borch, *Phys. Stat. Sol. B* 58 (1973) 219.
- [33] V.V. Schmidt, in: P. Müller, A.V. Ustinov (Eds.), *The Physics of Superconductors*, Springer, Berlin, 1973.
- [34] A. Bianchi, R. Movshovich, M. Jaime, J.D. Thompson, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 220504 (R).
- [35] M.B. Maple, P.-C. Ho, V.S. Zapf, N.A. Frederick, E.D. Bauer, W.M. Yuhasz, F.M. Woodward, J.W. Lynn, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* 71 (2002) 23.
- [36] R. Vollmer, A. Falt, C. Pfeleiderer, H.v. Löhneysen, E.D. Bauer, P.-C. Ho, V. Zapf, M.B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 057001.
- [37] J.S. Kim, D.J. Mixson, D.J. Burnette, T. Jones, P. Kumar, B. Andraka, G.R. Stewart, V. Craciun, W. Acree, H.Q. Yuan, D. Vandervelde, M.B. Salamon, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 212505.
- [38] M.M. Maška, Z. Śledź, K. Czajka, M. Mierzejewski, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 147006.
- [39] F. Bouquet, R.A. Fisher, N.E. Philips, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* 23 (2001) 047001.
- [40] Y. Nakajima, T. Nakagawa, T. Tamegai, H. Harima, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 157001.

Rozdział 5

Podsumowanie

„The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existence. One cannot help but be in awe when he contemplates the mysteries of eternity, of life, of the marvelous structure of reality. It is enough if one tries merely to comprehend a little of this mystery each day.”

Albert Einstein

Ciężkie fermiony to związki niezwykle interesujące z punktu widzenia fizyki, dostarczyły przełomowych odkryć i przez wiele lat wzbudzały ogromne emocję w środowisku. Istota fizyki silnie skorelowanych układów polega na ścisłej współpracy teorii z eksperymentem. Eksperymenty makroskopowe odsłaniają przed nami piękno zjawisk kwantowych. Rozważania teoretyczne w tym przypadku nie są oderwane od rzeczywistości a modele mierzalne. Dzięki tej subtelnej współpracy bardzo wiele zostało w tej dziedzinie osiągnięte. Doskonale widać, że zakreślenie ogólnej tezy dotyczącej stricte nieporządku atomowego implikuje budowę narzędzi interpretacyjnych w oparciu o zjawisko Fal-Gęstości-Ładunku. Subtelne w swej istocie kwantowe przejścia fazowe mogą nie zależeć od wprowadzania nieporządku w sieci krystalicznej poprzez domieszkowanie chemiczne; natomiast stan podstawowy związku już tak. Okazuje się, że w kanwie nieporządku elektronowego czy strukturalnego można interpretować nadprzewodnictwo w rodzinie związków $\text{Re}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{Re} = \text{Ce, La}$; $\text{M} = \text{Co, Ru, Rh}$). Z całą pewnością można powiedzieć, że teza jest potwierdzona. Próba zrozumienia fizyki dostarcza wielu nowych rozwiązań obliczeniowych i technologicznych. Warto zwrócić na to uwagę. Nie tylko przełomowe odkrycia naukowe zmieniają naszą rzeczywistość. Każda nowa metoda obliczeniowa, program komputerowy, aparatura czy jej usprawnienie kształtuje ją w sposób ciągły. Każdy wysiłek naukowy przybliża nas do zrozumienia jakie w rzeczywistości są prawa przyrody.

Rozdział 6

Suplement

6.1 Kod źródłowy programu DISTorX

Kod źródłowy programu DISTorX w wersji 2.3. Z uwagi na wygodę użytkowania polecana do uruchomienia jest platforma Jupyter. Program działa też w standardowym IDE języka Python 2.7. Do działania wymagany jest zainstalowany interpreter Python 2.7 oraz biblioteki Matplotlib, i NumPy. Część wizualizacyjna dodatkowo wymaga biblioteki Vpython. Kod programu dostępny jest „on-line” na stronie Google Sites, sites.google.com/smcebi.edu.pl/distorx (2017) i ta strona internetowa uważana jest za stronę domową projektu. Program rozpoznaje pliki wejściowe w formacie tekstowym o standardowym formatowaniu ASCII w formie:

1. Pierwsza kolumna symbol pierwiastka np. „Ce”
2. Druga kolumna to współrzędna kartezjańska x
3. Trzecia kolumna to współrzędna kartezjańska y
4. Czwarta kolumna to współrzędna kartezjańska z

Odstępy pomiędzy kolumnami to spacje lub znak tabulacji. Przykłady dostępne są na stronie internetowej projektu.

6.1.1 Moduł główny

Ze względu na format kodu większość linii została dodatkowo złamana na potrzeby publikacji w tej pracy. Kod rozpoczyna się od następnej strony.

```

In [1]:
'''
DISTorX project v2.3
Lech Stanislaw Kalinowski 2017
'''

print "\n  >>DISTorX Distortion Module<<  \n"
from numpy import *
i=0
FileName = raw_input("Type File Name: ")
XYZ = genfromtxt(FileName, dtype=("S10", 'float64', 'float64', 'float64'))
N = len(XYZ)

Atoms0 = []
Atoms = ()
XYZ_D = ()
o, noAtoms = 0,0
XYZdist = array([], dtype=None)
XYZout = XYZout1 = XYZout2 = []

UserFunctionX = []
UserFunctionY = []
UserFunctionZ = []

for k in range(N):
    for j in range(N):
        if XYZ[k][0] == XYZ[j][0]:
            o = o + 1
            continue
        else:
            if o>0:
                Atoms = (o, XYZ[k][0])
                Atoms0.append(Atoms)
                o = 0
            break
Atoms = list(set(Atoms0))
noAtoms = len(Atoms)
print "\nNo. of atomic kinds in input file (quantiti_of, 'Symbol'): "
print "In file: ", Atoms

At0 = At = []
print "Wich sublattice of atoms distort? Type 0 if no."
l=0
for l in range(noAtoms):
    At0 = raw_input("\n Type atomic symbol: ")
    for test in range(noAtoms):
        if (At0 == Atoms[test][1]):
            print "OK!"
        else:
            continue
    At.append(At0)
    l=l+1
    print "You distort ",l," of ", noAtoms, " atomic sublatices.\n"
print "Plese dont forget function argument.\n"
UserFunctionXinit = raw_input('Define Distortion Function in X - direction: ')

```

```

UserFunctionYinit = raw_input('Define Distortion Function in Y - direction: ')
UserFunctionZinit = raw_input('Define Distortion Function in Z - direction: ')

print "\nYou define functions in X, Y, Z direction respectively:\n"
print "f(X) = ", UserFunctionXinit
print "f(Y) = ", UserFunctionYinit
print "f(Z) = ", UserFunctionZinit

for i in range(len(XYZ)):
    x, y, z = XYZ[i][1], XYZ[i][2], XYZ[i][3]
    try:
        UserFunctionX.append(eval(UserFunctionXinit))
        UserFunctionY.append(eval(UserFunctionYinit))
        UserFunctionZ.append(eval(UserFunctionZinit))
    except NameError:
        print "Oops! That is incorrect function syntax. Try again..."

#print "Test User Function (X, Y, Z) =", UserFunctionX, UserFunctionY, UserFunctionZ
#print len(At)
i=p=0

for i in range (N):
    for p in range (noAtoms):
        if (XYZ[i][0] == At[p]):
            #XYZdist = 0.0
            #print XYZ[i][0], At[p], i ,p, 'OK'
            XYZdist = [XYZ[i][0], XYZ[i][1] + UserFunctionX[i],\
                      XYZ[i][2] + UserFunctionY[i], XYZ[i][3] + UserFunctionZ[i]]
            XYZout.append(XYZdist)
            break
        else:
            #print XYZ[i][0], At[p], i ,p, 'No'
            XYZdist = [XYZ[i][0], XYZ[i][1], XYZ[i][2], XYZ[i][3]]
            XYZout.append(XYZdist)
            break
savetxt('DistortedStructure_' + str(FileName), XYZout, fmt='%1.8s')
print "\nSuccess!" + " File saved as: " + 'DistortedStructure_' + str(FileName)

```

>>DISTorX Distortion Module<<

Type File Name: CeRuSn

No. of atomic kinds in input file (quantiti_of, 'Symbol'):
In file: [(8, 'Ru'), (16, 'Ce'), (50, 'Sn')]
Wich sublattice of atoms distort? Type 0 if no.

Type atomic symbol: Ce
OK!
You distort 1 of 3 atomic sublatices.

Type atomic symbol: Ru
OK!
You distort 2 of 3 atomic sublatices.

Type atomic symbol: 0
 You distort 3 of 3 atomic sublattices.

Please don't forget function argument.

Define Distortion Function in X - direction: 0
 Define Distortion Function in Y - direction: 0
 Define Distortion Function in Z - direction: $0.001 \cdot \cos(z)$

You define functions in X, Y, Z direction respectively:

```
f(X) = 0
f(Y) = 0
f(Z) = 0.001*cos(z)
```

Success! File saved as: DistortedStructure_CeRuSn

In [2]:

```
'''
DISTorX project v2.3
Lech Stanislaw Kalinowski 2017
'''

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import time

print "\n    >>DISTorX XRD Simulation<<    \n"
try:
    FileName = raw_input("Please enter the input File Name: ")
    XYZ = np.genfromtxt(FileName, dtype=("S10", 'float16', 'float16', 'float16'))
except IOError:
    print "\nFile with given name doesn't exist."
    raise SystemExit('Please try again.')

n = len(XYZ)

print "\n", n, ' atoms in readed file.'

lamb = input("\nPlease enter the X-Ray wavelength (1.54056): ")

aa = input("Please enter lattice parameter, a: ")
bb = input("Please enter lattice parameter, b: ")
cc = input("Please enter lattice parameter, c: ")

no_planes=0

alpha = input("Please enter Alpha angle: ")
beta = input("Please enter Beta angle: ")
gamma = input("Please enter Gamma angle: ")

t = time.time()
```

```

start_time = t

if (aa==bb==cc and alpha == betha == gamma == 90):
    CrystSystem = "Cubic"
elif (aa==bb!=cc and alpha == betha == gamma == 90):
    CrystSystem = "Tetragonal"
elif (aa!=bb!=cc and alpha == betha == gamma == 90):
    CrystSystem = "Orthorombic"
elif (aa!=bb!=cc!=aa and alpha == betha == 90 and betha != 90):
    CrystSystem = "Monoclinic"
elif (aa!=bb!=cc!=aa and alpha != betha != gamma and alpha != betha != gamma != 90):
    CrystSystem = "Triclinic"
elif (aa==bb!=cc and alpha == betha == 90 and gamma == 120):
    CrystSystem = "Hexagonal"
else:
    CrystSystem = "Triclinic or Amorphous"
'''
if (CrystSystem == "Monoclinic" or CrystSystem == "Triclinic" or \
    CrystSystem == "Hexagonal"):

    alpha = alpha * (np.pi/180.0)
    betha = betha * (np.pi/180.0)
    gamma = gamma * (np.pi/180.0)

    v = np.sqrt(1 - np.cos(alpha)*np.cos(alpha) - np.cos(betha)*np.cos(betha) \
        - np.cos(gamma)*np.cos(gamma) + \
        2*np.cos(alpha)*np.cos(betha)*np.cos(gamma))
    print v, "Value of V"

    M = np.matrix([
        [a, b*np.cos(gamma), c*np.cos(betha)],
        [0, b*np.sin(gamma), c*(np.cos(alpha)-np.cos(betha)*np.cos(gamma))/ \
        np.sin(gamma)],
        [0, 0, v/a*b*np.sin(gamma)]
    ])
    print M, "Value of M"
'''
L1=L2=L3=L4=L5=L6=L7=L8=L9=np.float16(0.0)
a = np.array([aa,0.0,0.0],dtype='float32')
b = np.array([0.0,bb,0.0],dtype='float32')
c = np.array([0.0,0.0,cc],dtype='float32')

if (CrystSystem == "Cubic" or CrystSystem == "Tetragonal" or \
    CrystSystem == "Orthorombic"):
    hmax=np.int8(a[0])
    kmax=np.int8(b[1])
    lmax=np.int8(c[2])
    hmin=0
    kmin=0
    lmin=0
else:
    hmax=np.int8(a[0])
    kmax=np.int8(b[1])
    lmax=np.int8(c[2])
    hmin=-hmax

```

```

kmin=-kmax
lmin=-lmax

print "\nCrystallographic system is ", CrystSystem

V = np.sum(a*np.cross(b,c))

k1 = 2*np.pi*(np.cross(b,c))/V
k2 = 2*np.pi*(np.cross(c,a))/V
k3 = 2*np.pi*(np.cross(a,b))/V

h=np.int8(0)
k=np.int8(0)
l=np.int8(0)
#print "\nCell parameters: a =", a[0], " b =", b[1], ' c =', c[2]

SF = 0.0 + 1j*0.0
hkls = np.array([0,0,0,0.0,0.0],dtype='float16')
XRD = []
F = Int = Lp = 0.0
m = 0
test = False
print "\nCalculations in progres..."
for h in range(hmin, hmax):
    for k in range(kmin, kmax):
        for l in range(lmin, lmax):
            #Multiplicity Conditions
            if (k == 0 and l == 0):
                m = 6
            elif (h == k and l == 0):
                m = 12
            elif (h == k):
                m = 24
            elif (h == k == l):
                m = 8
            elif (h != k and l == 0):
                m = 24
            elif (h != k != l):
                m = 48
            else:
                m = 1

        for i in range(n):

            p = h * k1
            q = k * k2
            r = l * k3
            L = p + q + r
            G = np.sqrt(L[0]*L[0] + L[1]*L[1] + L[2]*L[2])
            s = G/(4*np.pi)
            sin = lamb*s

            if (sin <= 1):
                if (XYZ[i][0] == 'H'):

```

```

L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
0.489918, 20.6593, 0.262003, 7.74039, 0.196767, 49.5519, \
0.049879, 2.20159, 0.001305
elif (XYZ[i][0] == 'He'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
0.8734, 9.1037, 0.6309, 3.3568, 0.3112, 22.9276, \
0.178, 0.9821, 0.0064
elif (XYZ[i][0] == 'Li'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
1.1282, 3.9546, 0.7508, 1.0524, 0.6175, 85.3905, \
0.4653, 168.261, 0.0377
elif (XYZ[i][0] == 'Be'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
1.5919, 43.6427, 1.1278, 1.8623, 0.5391, 103.483, \
0.7029, 0.542, 0.0385
elif (XYZ[i][0] == 'Na'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
4.7626, 3.285, 3.1736, 8.8422, 1.2674, 0.3136, \
1.1128, 129.424, 0.676
elif (XYZ[i][0] == 'Cl'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
11.4604, 0.0104, 7.1964, 1.1662, 6.2556, 18.5194, \
1.6455, 47.7784, -9.5574
elif (XYZ[i][0] == 'B'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
2.0545, 23.2185, 1.3326, 1.021, 1.0979, 60.3498, \
0.7068, 0.1403, -0.1932
elif (XYZ[i][0] == 'C'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
2.31, 20.8439, 1.02, 10.2075, 1.5886, 0.5687, \
0.865, 51.6512, 0.2156
elif (XYZ[i][0] == 'N'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
12.2126, 0.0057, 3.1322, 9.8933, 2.0125, 28.9975, \
1.1663, 0.5826, -11.529
elif (XYZ[i][0] == 'O'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
3.0485, 13.2771, 2.2868, 5.7011, 1.5463, 0.3239, \
0.867, 32.9089, 0.2508
elif (XYZ[i][0] == 'F'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
3.5392, 10.2825, 2.6412, 4.2944, 1.517, 0.2615, \
1.0243, 26.1476, 0.2776
elif (XYZ[i][0] == 'Ne'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
3.9553, 8.4042, 3.1125, 3.4262, 1.4546, 0.2306, \
1.1251, 21.7184, 0.3515
elif (XYZ[i][0] == 'Na'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
4.7626, 3.285, 3.1736, 8.8422, 1.2674, 0.3136, \
1.1128, 129.424, 0.676
elif (XYZ[i][0] == 'Mg'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
5.4204, 2.8275, 2.1735, 79.2611, 1.2269, 0.3808, \

```



```

2.3073,7.1937,0.8584
elif (XYZ[i][0] == 'Al'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    6.4202,3.0387,1.9002,0.7426,1.5936,31.5472, \
    1.9646,85.0886,1.1151
elif (XYZ[i][0] == 'Si'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    6.2915,2.4386,3.0353,32.3337,1.9891,0.6785, \
    1.541,81.6937,1.1407
elif (XYZ[i][0] == 'P'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    6.4345,1.9067,4.1791,27.157,1.78,0.526, \
    1.4908,68.1645,1.1149
elif (XYZ[i][0] == 'S'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    6.9053,1.4679,5.2034,22.2151,1.4379,0.2536, \
    1.5863,56.172,0.8669
elif (XYZ[i][0] == 'Cl'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    11.46040, 0.0104,7.1964,1.1662,6.2556,18.5194, \
    1.6455,47.7784,-9.5574
elif (XYZ[i][0] == 'Ar'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    7.4845,0.9072,6.7723,14.8407,0.6539,43.8983, \
    1.6442,33.3929,1.4445
elif (XYZ[i][0] == 'K'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    8.2186,12.7949,7.4398,0.7748,1.0519,213.187, \
    0.8659,41.6841,1.4228
elif (XYZ[i][0] == 'Ca'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    8.6266,10.4421,7.3873,0.6599,1.5899,85.7484, \
    1.0211,178.437,1.3751
elif (XYZ[i][0] == 'Sc'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    9.189,9.0213,7.3679,0.5729,1.6409,136.108, \
    1.468,51.3531,1.3329
elif (XYZ[i][0] == 'Ti'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    9.7595,7.8508,7.3558,0.5,1.6991,35.6338, \
    1.9021,116.105,1.2807
elif (XYZ[i][0] == 'V'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    10.2971,6.8657,7.3511,0.4385,2.0703,26.8938, \
    2.0571,102.478,1.2199
elif (XYZ[i][0] == 'Cr'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    10.6406,6.1038,7.3537,0.392,3.324,20.2626, \
    1.4922,98.7399,1.1832
elif (XYZ[i][0] == 'Mn'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    11.2819,5.3409,7.3573,0.3432,3.0193,17.8674, \
    2.2441,83.7543,1.0896
elif (XYZ[i][0] == 'Fe'):

```

```

L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
11.7695,4.7611,7.3573,0.3072,3.5222,15.3535, \
2.3045,76.8805,1.0369
elif (XYZ[i][0] == 'Co'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
12.2841,4.2791,7.3409,0.2784,4.0034,13.5359, \
2.3488,71.1692,1.0118
elif (XYZ[i][0] == 'Ni'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
12.8376,3.8785,7.292,0.2565,4.4438,12.1763, \
2.38,66.3421,1.0341
elif (XYZ[i][0] == 'Cu'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
13.338,3.5828,7.1676,0.247,5.6158,11.3966, \
1.6735,64.8126,1.191
elif (XYZ[i][0] == 'Zn'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
14.0743,3.2655,7.0318,0.2333,5.1652,10.3163, \
2.41,58.7097,1.3041
elif (XYZ[i][0] == 'Ga'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
15.2354,3.0669,6.7006,0.2412,4.3591,10.7805, \
2.9623,61.4135,1.7189
elif (XYZ[i][0] == 'Ge'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
16.0816,2.8509,6.3747,0.2516,3.7068,11.4468, \
3.683,54.7625,2.1313
elif (XYZ[i][0] == 'As'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
16.6723,2.6345,6.0701,0.2647,3.4313,12.9479, \
4.2779,47.7972,2.531
elif (XYZ[i][0] == 'Se'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
17.0006,2.4098,5.8196,0.2726,3.9731,15.2372, \
4.3543,43.8163,2.8409
elif (XYZ[i][0] == 'Br'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
17.1789,2.1723,5.2358,16.5796,5.6377,0.2609, \
3.9851,41.4328,2.9557
elif (XYZ[i][0] == 'Kr'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
17.3555,1.9384,6.7286,16.5623,5.5493,0.2261, \
3.5375,39.3972,2.825
elif (XYZ[i][0] == 'Rb'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
17.1784,1.7888,9.6435,17.3151,5.1399,0.2748, \
1.5292,164.934,3.4873
elif (XYZ[i][0] == 'Sr'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
17.5663,1.5564,9.8184,14.0988,5.422,0.1664, \
2.6694,132.376,2.5064
elif (XYZ[i][0] == 'Y'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
17.776,1.4029,10.2946,12.8006,5.72629,0.125599, \

```

```

3.26588,104.354,1.91213
elif (XYZ[i][0] == 'Zr'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    17.8765,1.27618,10.948,11.916,5.41732,0.117622, \
    3.65721,87.6627,2.06929
elif (XYZ[i][0] == 'Nb'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    17.6142,1.18865,12.0144,11.766,4.04183,0.204785, \
    3.53346,69.7957,3.75591
elif (XYZ[i][0] == 'Mo'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    3.7025,0.2772,17.2356,1.0958,12.8876,11.004, \
    3.7429,61.6584,4.3875
elif (XYZ[i][0] == 'Tc'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.1301,0.864132,11.0948,8.14487,4.64901,21.5707, \
    2.71263,86.8472,5.40428
elif (XYZ[i][0] == 'Ru'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.2674,0.80852,12.9182,8.43467,4.86337,24.7997, \
    1.56756,94.2928,5.37874
elif (XYZ[i][0] == 'Rh'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.2957,0.751536,14.3501,8.21758,4.73425,25.8749, \
    1.28918,98.6062,5.328
elif (XYZ[i][0] == 'Pd'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.3319,0.698655,15.5017,7.98929,5.29537,25.2052, \
    0.605844,76.8986,5.26593
elif (XYZ[i][0] == 'Ag'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.2808,0.6446,16.6885,7.4726,4.8045,24.6605, \
    1.0463,99.8156,5.179
elif (XYZ[i][0] == 'Cd'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.2214,0.5946,17.6444,6.9089,4.461,24.7008, \
    1.6029,87.4825,5.0694
elif (XYZ[i][0] == 'In'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.1624,0.5476,18.5596,6.3776,4.2948,25.8499, \
    2.0396,92.8029,4.9391
elif (XYZ[i][0] == 'Sn'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.1889,5.8303,19.1005,0.5031,4.4585,26.8909, \
    2.4663,83.9571,4.7821
elif (XYZ[i][0] == 'Sb'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.6418,5.3034,19.0455,0.4607,5.0371,27.9074, \
    2.6827,75.2825,4.5909
elif (XYZ[i][0] == 'Te'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    19.9644,4.81742,19.0138,0.420885,6.14487,28.5284, \
    2.5239,70.8403,4.352
elif (XYZ[i][0] == 'I'):

```

```

L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
20.1472,4.347,18.9949,0.3814,7.5138,27.766, \
2.2735,66.8776,4.0712
elif (XYZ[i][0] == 'Xe'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
20.2933,3.9282,19.0298,0.344,8.9767,26.4659, \
1.99,64.2658,3.7118
elif (XYZ[i][0] == 'Cs'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
20.3892,3.569,19.1062,0.3107,10.662,24.3879, \
1.4953,213.904,3.3352
elif (XYZ[i][0] == 'Ba'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
20.3361,3.216,19.297,0.2756,10.888,20.2073, \
2.6959,167.202,2.7731
elif (XYZ[i][0] == 'La'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
20.578,2.94817,19.599,0.244475,11.3727,18.7726, \
3.28719,133.124,2.14678
elif (XYZ[i][0] == 'Ce'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
21.1671,2.81219,19.7695,0.226836,11.8513,17.6083, \
3.33049,127.113,1.86264
elif (XYZ[i][0] == 'Pr'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
22.044,2.77393,19.6697,0.222087,12.3856,16.7669, \
2.82428,143.644,2.0583
elif (XYZ[i][0] == 'Nd'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
22.6845,2.66248,19.6847,0.210628,12.774,15.885, \
2.85137,137.903,1.98486
elif (XYZ[i][0] == 'Pm'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
23.3405,2.5627,19.6095,0.202088,13.1235,15.1009, \
2.87516,132.721,2.02876
elif (XYZ[i][0] == 'Sm'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
24.0042,2.47274,19.4258,0.196451,13.4396,14.3996, \
2.89604,128.007,2.20963
elif (XYZ[i][0] == 'Eu'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
24.6274,2.3879,19.0886,0.1942,13.7603,13.7546, \
2.9227,123.174,2.5745
elif (XYZ[i][0] == 'Gd'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
25.0709,2.25341,19.0798,0.181951,13.8518,12.9331, \
3.54545,101.398,2.4196
elif (XYZ[i][0] == 'Tb'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
25.8976,2.24256,18.2185,0.196143,14.3167,12.6648, \
2.95354,115.362,3.58324
elif (XYZ[i][0] == 'Dy'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
26.507,2.1802,17.6383,0.202172,14.5596,12.1899, \

```

```

2.96577,111.874,4.29728
elif (XYZ[i][0] == 'Ho'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    26.9049,2.07051,17.294,0.19794,14.5583,11.4407, \
    3.63837,92.6566,4.56796
elif (XYZ[i][0] == 'Er'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    27.6563,2.07356,16.4285,0.223545,14.9779,11.3604, \
    2.98233,105.703,5.92046
elif (XYZ[i][0] == 'Tm'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    28.1819,2.02859,15.8851,0.238849,15.1542,10.9975, \
    2.98706,102.961,6.75621
elif (XYZ[i][0] == 'Yb'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    28.6641,1.9889,15.4345,0.257119,15.3087,10.6647, \
    2.98963,100.417,7.56672
elif (XYZ[i][0] == 'Lu'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    28.9476,1.90182,15.2208,9.98519,15.1,0.261033, \
    3.71601,84.3298,7.97628
elif (XYZ[i][0] == 'Hf'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    29.144,1.83262,15.1726,9.5999,14.7586,0.275116, \
    4.30013,72.029,8.58154
elif (XYZ[i][0] == 'Ta'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    29.2024,1.77333,15.2293,9.37046,14.5135,0.295977, \
    4.76492,63.3644,9.24354
elif (XYZ[i][0] == 'W'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    29.0818,1.72029,15.43,9.2259,14.4327,0.321703, \
    5.11982,57.056,9.8875
elif (XYZ[i][0] == 'Re'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    28.7621,1.67191,15.7189,9.09227,14.5564,0.3505, \
    5.44174,52.0861,10.472
elif (XYZ[i][0] == 'Os'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    28.1894,1.62903,16.155,8.97948,14.9305,0.382661, \
    5.67589,48.1647,11.0005
elif (XYZ[i][0] == 'Ir'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    27.3049,1.59279,16.7296,8.86553,15.6115,0.417916, \
    5.83377,45.0011,11.4722
elif (XYZ[i][0] == 'Pt'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    27.0059,1.51293,17.7639,8.81174,15.7131,0.424593, \
    5.7837,38.6103,11.6883
elif (XYZ[i][0] == 'Au'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    16.8819,0.4611,18.5913,8.6216,25.5582,1.4826, \
    5.86,36.3956,12.0658
elif (XYZ[i][0] == 'Hg'):

```

```

L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
20.6809,0.545,19.0417,8.4484,21.6575,1.5729, \
5.9676,38.3246,12.6089
elif (XYZ[i][0] == 'Tl'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
27.5446,0.65515,19.1584,8.70751,15.538,1.96347, \
5.52593,45.8149,13.1746,
elif (XYZ[i][0] == 'Pb'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
31.0617,0.6902,13.0637,2.3576,18.442,8.618, \
5.9696,47.2579,13.4118
elif (XYZ[i][0] == 'Bi'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
33.3689,0.704,12.951,2.9238,16.5877,8.7937, \
6.4692,48.0093,13.5782
elif (XYZ[i][0] == 'Po'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
34.6726,0.700999,15.4733,3.55078,13.1138,9.55642, \
7.02588,47.0045,13.677
elif (XYZ[i][0] == 'At'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.3163,0.68587,19.0211,3.97458,9.49887,11.3824, \
7.42518,45.4715,13.7108
elif (XYZ[i][0] == 'Rn'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.5631,0.6631,21.2816,4.0691,8.0037,14.0422, \
7.4433,44.2473,13.6905
elif (XYZ[i][0] == 'Fr'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.9299,0.646453,23.0547,4.17619,12.1439,23.1052, \
2.11253,150.645,13.7247
elif (XYZ[i][0] == 'Ra'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.763,0.616341,22.9064,3.87135,12.4739,19.9887, \
3.21097,142.325,13.6211
elif (XYZ[i][0] == 'Ac'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.6597,0.589092,23.1032,3.65155,12.5977,18.599, \
4.08655,117.02,13.5266
elif (XYZ[i][0] == 'Th'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.5645,0.563359,23.4219,3.46204,12.7473,17.8309, \
4.80703,99.1722,13.4314
elif (XYZ[i][0] == 'Pa'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
35.8847,0.547751,23.2948,3.41519,14.1891,16.9235, \
4.17287,105.251,13.4287
elif (XYZ[i][0] == 'U'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
36.0228,0.5293,23.4128,3.3253,14.9491,16.0927, \
4.188,100.613,13.3966
elif (XYZ[i][0] == 'Np'):
L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
36.1874,0.511929,23.5964,3.25396,15.6402,15.3622, \

```

```

4.1855,97.4908,13.3573
elif (XYZ[i][0] == 'Pu'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    36.5254,0.499384,23.8083,3.26371,16.7707,14.9455, \
    3.47947,105.98,13.3812
elif (XYZ[i][0] == 'Am'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    36.6706,0.483629,24.0992,3.20647,17.3415,14.3136, \
    3.49331,102.273,13.3592
elif (XYZ[i][0] == 'Cm'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    36.6488,0.465154,24.4096,3.08997,17.399,13.4346, \
    4.21665,88.4834,13.2887
elif (XYZ[i][0] == 'Bk'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    36.7881,0.451018,24.7736,3.04619,17.8919,12.8946, \
    4.23284,86.003,13.2754
elif (XYZ[i][0] == 'Cf'):
    L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    36.9185,0.437533,25.1995,3.00775,18.3317,12.4044, \
    4.24391,83.7881,13.2674

AFF=L1*np.exp(-L2*s*s)+ \
    L3*np.exp(-L4*s*s)+L5*np.exp(-L6*s*s)+L7*np.exp(-L8*s*s)+L9

SF+=AFF*np.exp(-2*np.pi*lj*(XYZ[i][1]*h+XYZ[i][2]*k+XYZ[i][3]*l))

Int = np.absolute(SF)

ThetaRad0 = np.arcsin(sin)

Theta = ThetaRad0 * 2*180/np.pi

ThetaRad = Theta * (np.pi/180)

if (Theta > 10 and Theta < 180):
    Lp = (1+(np.cos(ThetaRad)*np.cos(ThetaRad)))/\
        ((np.sin(ThetaRad/2)*np.sin(ThetaRad/2))*np.cos(ThetaRad/2))
else:
    Lp = 1
#print Theta, ThetaRad, Lp, i, n, Inten
if (i == n-1 and Theta > 0):
    P = Int*Int*Lp#*m
    hkls = [h, k, l, Theta, P, m, Lp]
    XRD.append(hkls)
    no_planes = len(XRD)

SF, AFF, Theta, L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9 = \
    0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0

print "\n", no_planes, "no. of reflection planes."
#print hmin, kmin, lmin

np.savetxt('XRD_calc_prof' + 'FileName', XRD, fmt='%1.2f')

```

```

print '\n.....END.....'
print("\nXRD Pattern calculated in %s seconds." %(time.time() - start_time))

A = np.array(XRD)
np.around(A, decimals=2)

X = A[:,3]
Y = A[:,4]

minimum = Y[0]
maximum = Y[0]
new_max=1
new_min=0
Ynew=[]
for i in Y:
    if i < minimum:
        minimum = i
for i in Y:
    if i > maximum:
        maximum = i
for i in Y:
    i = (i - minimum)/(maximum - minimum)*(new_max-new_min) + new_min
    Ynew.append(i)

def PseudoVoigtFunction(WavNr, Pos, Amp, GammaL, FracL):
    SigmaG = GammaL / np.sqrt(2*np.log(2))
    # Calculate the sigma parameter for the Gaussian distribution from GammaL
    LorentzPart = Amp * (GammaL**2 / ((WavNr - Pos)**2 + GammaL**2))
    # Lorentzian distribution
    GaussPart = Amp * np.exp(-(WavNr - Pos)/SigmaG)**2)
    # Gaussian distribution
    Fit = FracL * LorentzPart + (1 - FracL) * GaussPart
    # Linear combination of the two parts (or distributions)
    return Fit

N = 3500

print("\nCalculating Pseudo-Voigt Profile and Ploting XRD pattern...")

TH = [0 for i in range(N)] # N = size of list you want
INT = [0 for i in range(N)]

for i in range(N):
    TH[i] = i*0.05

for n in range(len(X)):
    for i in range(N):
        if abs(TH[i] - X[n])<5:
            INT[i] += PseudoVoigtFunction(TH[i], X[n], Ynew[n], 0.1, 0.1)

minimum = INT[0]
maximum = INT[0]
new_max=1

```



```

new_min=0
INTnew=[]
for i in INT:
    if i < minimum:
        minimum = i
for i in INT:
    if i > maximum:
        maximum = i
for i in INT:
    i = (i - minimum)/(maximum - minimum)*(new_max-new_min) + new_min
    INTnew.append(i)
np.savetxt('XRD_Pattern_PV_' + str(FileName), np.c_[TH, INTnew])
plt.plot(TH,INTnew)
plt.xlim(0, 180)

plt.xlabel('2theta (deg)')
plt.ylabel('Intensity (a. u.)')

plt.show()
print('Success! File saved as XRD_Pattern_PV_' + str(FileName))
print("\n Plot with PV calculation after - %s seconds -." %(time.time() - start_time))
del(XYZ)

```

>>DISTorX XRD Simulation<<

Please enter the input File Name: CeRuSn

120 atoms in readed file.

Please enter the X-Ray wavelenght (1.54056): 1.54056

Please enter lattice patameter, a: 9.7

Please enter lattice patameter, b: 9.7

Please enter lattice patameter, c: 9.7

Please enter Alpha angle: 90

Please enter Betha angle: 90

Please enter Gamma angle: 90

Crystalographic system is Cubic

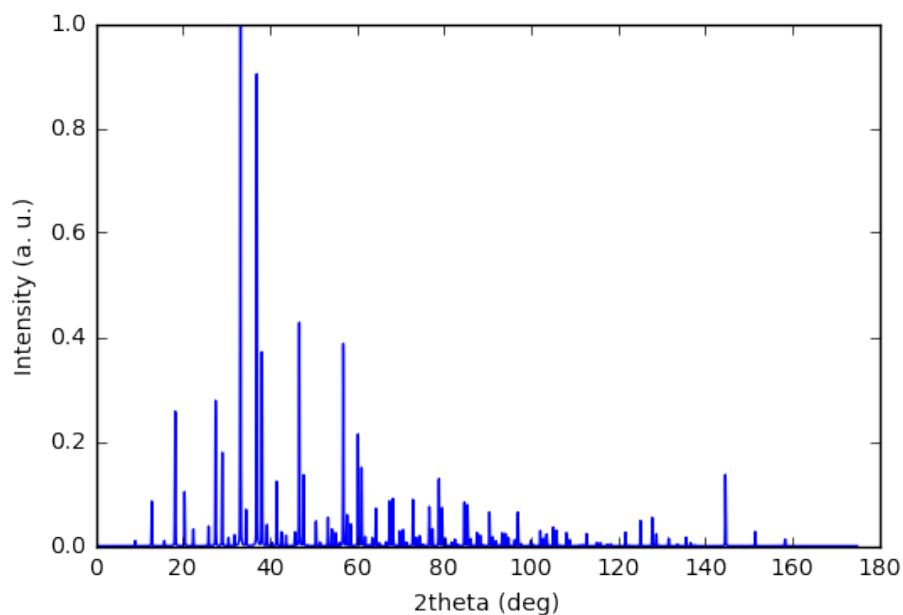
Calculations in progres...

718 no. of reflection planes.

...END...

XRD Pattern calculated in 6.18085980415 seconds.

Calculating Pseudo-Voigt Profile and Ploting XRD pattern...



Success! File saved as XRD_Pattern_PV_CeRuSn

Plot with PV calculation after - 8.42861485481 seconds -.

```
In [3]:
'''
DISTorX project v2.3
Lech Stanislaw Kalinowski 2017
'''

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

print "\n >>DISTorX Simulation vs Experiment Comparision<< \n"
SimFileName = raw_input("Please enter File Name with simulation data: ")
ExpFileName = raw_input("Please enter File Name with experimental data: ")

SIM = np.genfromtxt(SimFileName, dtype = ('float16', 'float16'))
EXP = np.genfromtxt(ExpFileName, dtype = ('float16', 'float16'))

xs,ys = [],[]
xe,ye = [],[]

for i in range(len(SIM)):
    xs.append(SIM[i][0])
    ys.append(SIM[i][1])

for i in range(len(EXP)):
    xe.append(EXP[i][0])
    ye.append(EXP[i][1])
```

```

minimum = ye[0]
maximum = ye[0]
new_max=1
new_min=0
ye_new=[]
for i in ye:
    if i < minimum:
        minimum = i
for i in ye:
    if i > maximum:
        maximum = i
for i in ye:
    i = (i - minimum)/(maximum - minimum)*(new_max-new_min) + new_min
    ye_new.append(i)

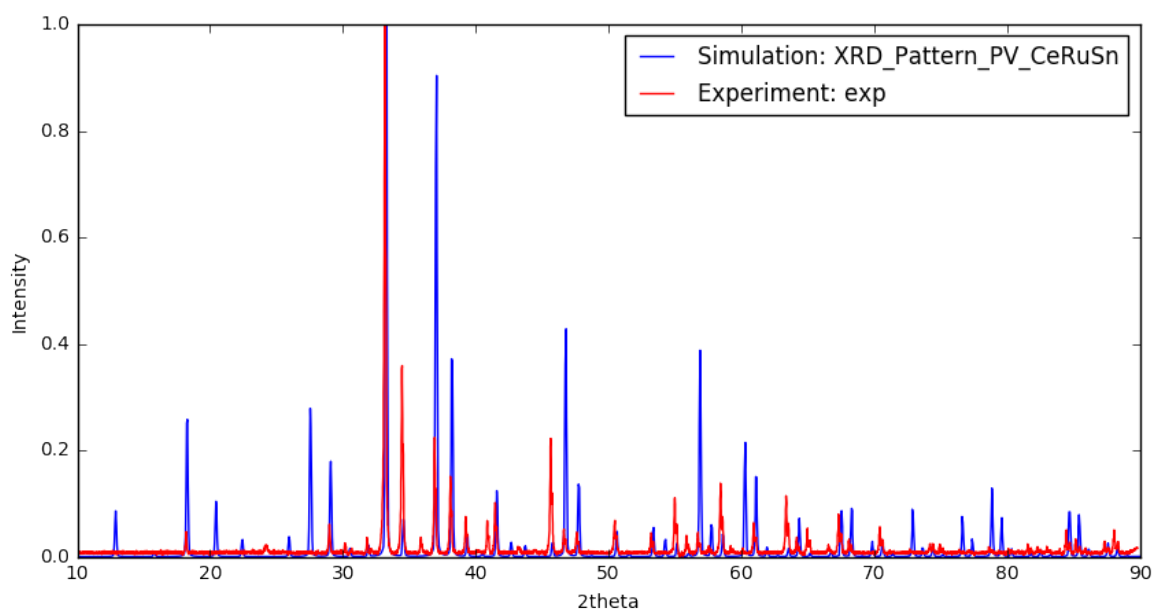
fig = plt.figure(figsize=(10,5))

ax1 = fig.add_subplot(1,1,1)
ax1.plot(xs, ys, c='b', label='Simulation: '+SimFileName)
ax1.plot(xe, ye_new, c='r', label='Experiment: '+ExpFileName)
plt.legend(loc='upper right');

ax1.set_xlabel('2theta')
ax1.set_ylabel('Intensity')
plt.xlim(10,90)
plt.show()

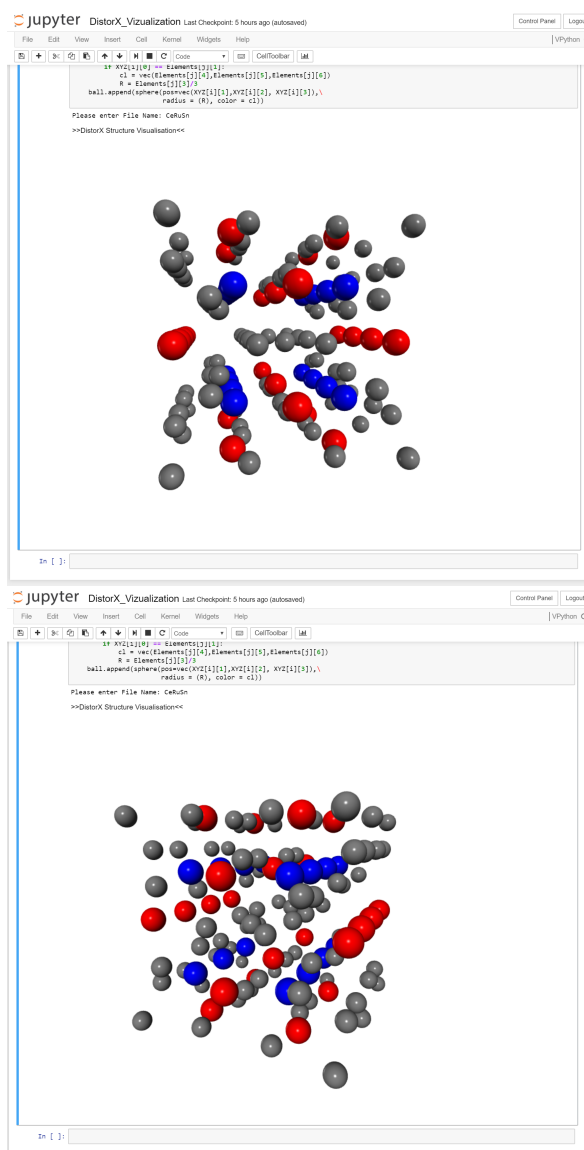
```

>>DISTorX Simulation vs Experiment Comparision<<
Please enter File Name with simulation data: XRD_Pattern_PV_CeRuSn
Please enter File Name with experimental data: exp



6.1.2 Moduł wizualizacyjny

Pierwsza część programu wizualizuje dane struktury w sposób tradycyjny. Program generuje zestaw wykresów odpowiednio dla osi xy , yz , zx . Dalsza część programu tworzy interaktywny model trójwymiarowy (3D). Interaktywne obiekty Javy nie są renderowane na potrzeby publikacji tekstowych. Obiekt interaktywny dostępny jest jedynie w wersji cyfrowej. Poniżej znajdują się przykładowe zrzuty ekranu. Manipulacja obiektem dokonywana jest myszą. Obrót przytrzymując prawy przycisk myszy. Powiększenie lub pomniejszenie przytrzymując oba przyciski myszy.



Rysunek 6.1: Zrzut ekranu obrazujący trójwymiarową wizualizację interaktywną struktury $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. W tym przykładzie program wykonywany jest w przeglądarce internetowej.

```

In [1]:
'''
DISTorX project v2.3
Lech Stanislaw Kalinowski 2017
'''

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D

print ("\n>>DISTorX Structure Visualization<<\n")
FileName = input("Please enter File Name: ")
XYZ = np.genfromtxt(FileName, dtype=("S10", 'float16', 'float16', 'float16'))

xs,ys,zs = [],[],[]

fig = plt.figure(figsize=(10,10))
ax = fig.add_subplot(2,2,1, projection='3d')
ax.set_title('Perspective View')
bx = fig.add_subplot(2,2,2)
bx.set_title('View along Z axis')
cx = fig.add_subplot(2,2,3)
cx.set_title('View along X axis')
dx = fig.add_subplot(2,2,4)
dx.set_title('View along Y axis')
for i in range(len(XYZ)):
    xs.append(XYZ[i][1])
    ys.append(XYZ[i][2])
    zs.append(XYZ[i][3])
#print xs,ys,zs
ax.scatter(xs, ys, zs, c = None, depthshade=True)
bx.scatter(xs, ys)
cx.scatter(ys, zs)
dx.scatter(xs, zs)

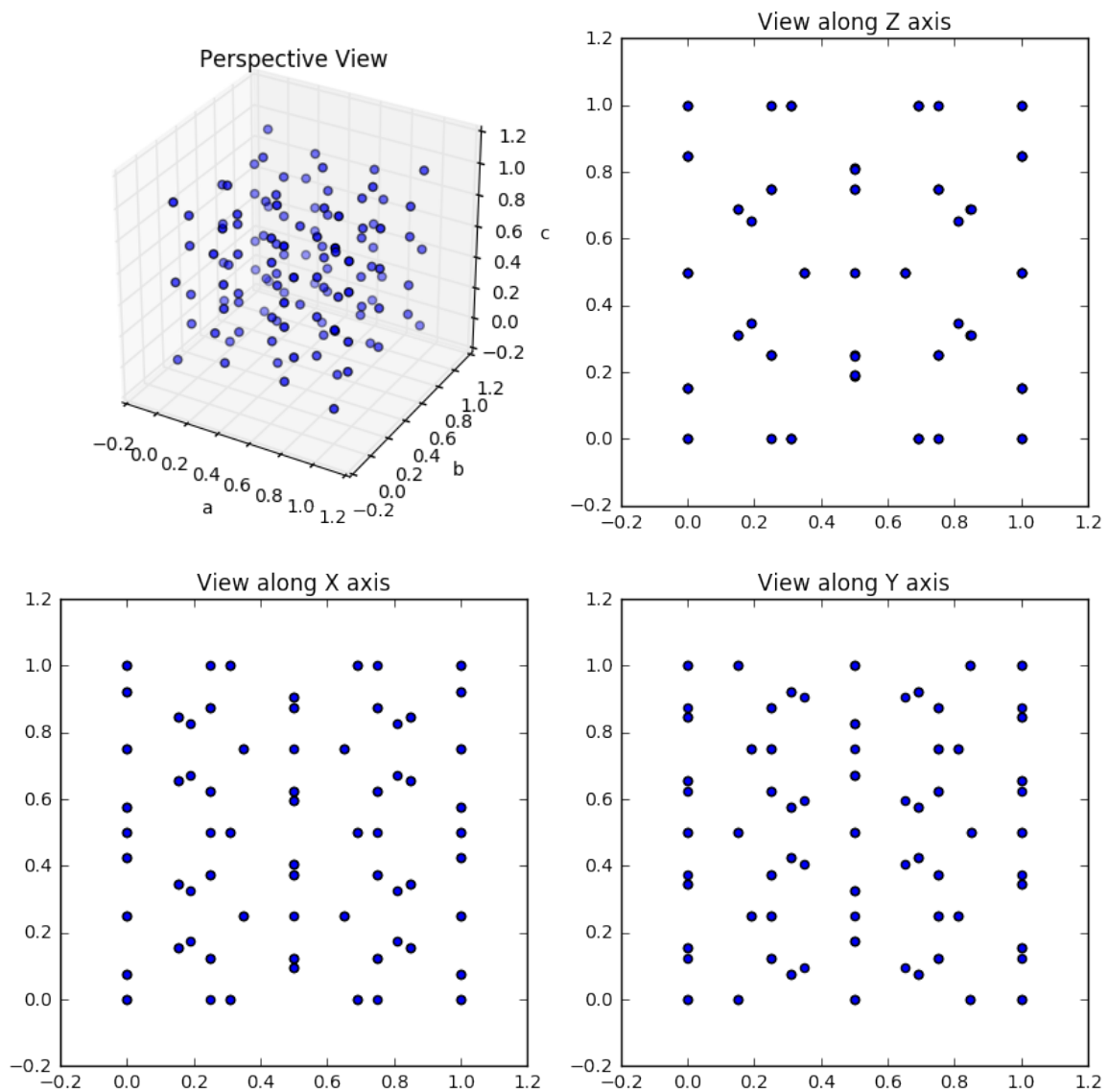
ax.set_xlabel('a')
ax.set_ylabel('b')
ax.set_zlabel('c')

plt.show()

>>DISTorX Structure Visualization<<

Please enter File Name: CeRuSn

```



```
In [2]:
'''
DISTorX project v2.3
Lech Stanislaw Kalinowski 2017
'''
from vpython import *
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
ball = []

FileName = input("Please enter File Name: ")
XYZ = np.genfromtxt(FileName, dtype=("S10", 'float16', 'float16', 'float16'))
Elements = np.genfromtxt('Elements', dtype=("int16", "S10", "S10", 'float16', \
```

```

                                'float16', 'float16', 'float16'))
c1 = (0,0,0)
R = 0.05

scene.autocenter = True
scene = canvas(title='>>DistorX Structure Visualisation<<',\
                x=0, y=0, center = vec(0.5,0.5,0.5),\
                width=800, height=800, background=vec(1,1,1))
for i in range (len(XYZ)):
    for j in range (len(Elements)):
        if XYZ[i][0] == Elements[j][1]:
            c1 = vec(Elements[j][4],Elements[j][5],Elements[j][6])
            R = Elements[j][3]/3
            ball.append(sphere(pos=vec(XYZ[i][1],XYZ[i][2], XYZ[i][3]),\
                                      radius = (R), color = c1))

```

Please enter File Name: CeRuSn

<IPython.core.display.HTML object>

<IPython.core.display.Javascript object>

6.1.3 Moduły dodatkowe

Skrypty napisane w języku Python 2.7 do wizualizacji wykresów funkcji:

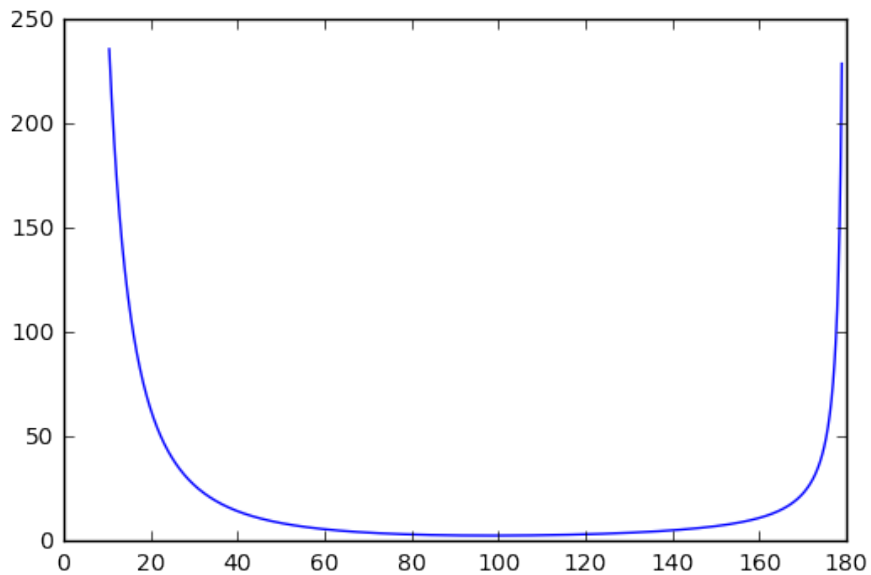
1. Czynnika Polaryzacyjnego Lorentza (Lp)
2. Współczynnika Debeya-Wallera (DW)

Program DISTorX może być rozszerzony o dodatkowe moduły. Dzięki nim można obliczyć rozmiary ziaren czy wewnętrzne naprężenia bazując na danych pomiarowych XRD. Rozszerzenia posłużyć mogą w dalszych badaniach naukowych. Skrypt DW dodatkowo jest interaktywny - użytkownik może zmieniać średnie wychylenie atomu z położenia równowagi (U) za pomocą „suwaka” (slider) i obserwować w czasie rzeczywistym zmiany na wykresie.


```
In [1]: import matplotlib.pyplot as plt
import math as m
import numpy as np
```

```
In [2]: print ( ' -----' )
print ( '| Lorentz Polarization Factor |' )
print ( ' -----' )
ThetaDeg = np.arange(10.5,179,0.001)
print(ThetaDeg)
ThetaRad = ThetaDeg * (np.pi/180)
print(ThetaRad)
print(ThetaDeg)
LorPolFac = (1+(np.cos(ThetaRad)*np.cos(ThetaRad)))/\
((np.sin(ThetaRad/2)*np.sin(ThetaRad/2))*np.cos(ThetaRad/2))
print(LorPolFac)
plt.plot(ThetaDeg,LorPolFac)
plt.show()

-----
| Lorentz Polarization Factor |
-----
[ 10.5      10.501   10.502 ..., 178.997 178.998 178.999]
[ 0.18325957 0.18327702 0.18329448 ..., 3.124087 3.12410445
 3.12412191]
[ 10.5      10.501   10.502 ..., 178.997 178.998 178.999]
[ 235.89906199 235.8537001 235.80835117 ..., 228.4830387 228.71109478
228.93960649]
```



```

In [1]: from ipywidgets import *
        from IPython.display import display

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
def DWF(U):
    print ( ' ----- ' )
    print ( '| Debey-Weller Factor | ' )
    print ( ' ----- ' )

    ThetaDeg = np.arange(0.,179,0.001)
    ThetaRad = ThetaDeg * (np.pi/180)
    Lambda = 1.54056
    # U = mean_square_displacement
    DWF = np.exp(-U*8*np.pi*\
np.pi*((np.sin(ThetaRad)*np.sin(ThetaRad))/Lambda*Lambda))

    plt.plot(ThetaDeg,DWF)
    plt.show()
    return
a = interact(DWF, U = FloatSlider(min=0, max=1, step=0.1));
# B = 8pi^2u^2
# DW = exp(-B sin^2(th/lb^2))
# fj = fjo*exp(-bj*sin^2(th/lb^2))

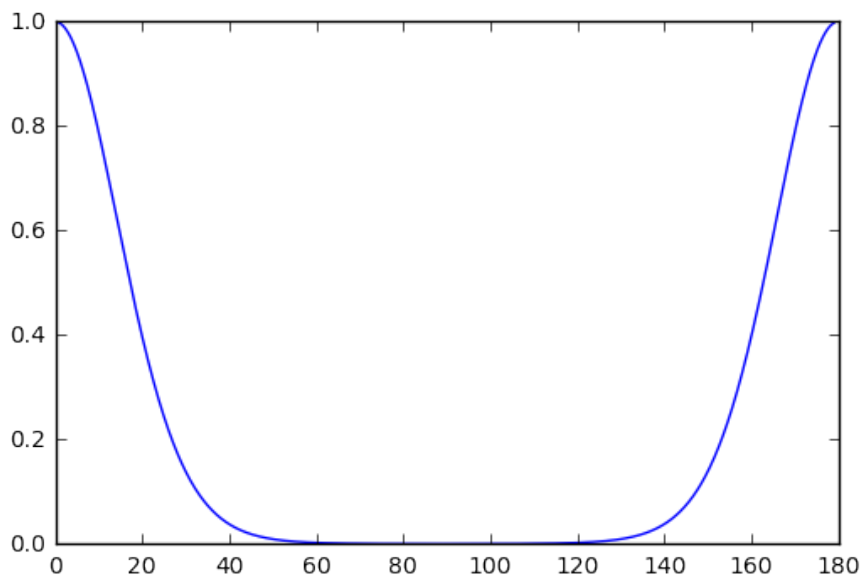
U 

```

```

-----
| Debey-Weller Factor |
-----

```



6.2 Oświadczenia współautorów

Oświadczenie współautorów rozpoczynają się od następnej strony.

Prof. Dr hab. Andrzej Ślebarski
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

Katowice 01.06.2017

OŚWIADCZENIE

W pracy:

L. Kalinowski, J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, "Doping effect on the electronic structure and thermodynamic properties in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ", *Physical Review B* 94, 235151 (2016), DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235151.

Mój udział polegał na nadzorowaniu przeprowadzanych badań, współtworzeniu manuskryptu oraz dyskusji merytorycznej.



.....

Podpis

Katowice 01.06.2017

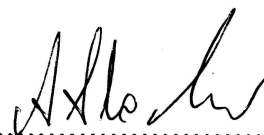
Prof. Dr hab. Andrzej Ślebarski
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

L. Kalinowski, J. Goraus, A. Ślebarski, „Charge-density-wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$)”, Cornell University Library, <http://arxiv.org/abs/1609.05239> (2017).

Mój udział polegał na dyskusji merytorycznej oraz korekcie manuskryptu.



.....
Podpis

Katowice 01.06.2017

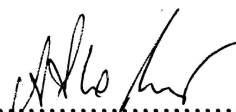
Prof. Dr hab. Andrzej Ślebarski
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, "Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ", Journal of Alloys and Compounds, 615 (2014) 921-928.

Mój udział polegał na nadzorowaniu przeprowadzanych badań, współtworzeniu manuskryptu, analizie części wyników oraz dyskusji merytorycznej.



.....
Podpis

Katowice 01.06.2017

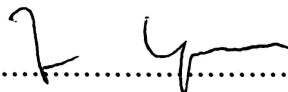
Dr hab. Jerzy Goraus
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

L. Kalinowski, J. Goraus, A. Ślebarski, „Charge-density-wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}$)”, Cornell University Library, <http://arxiv.org/abs/1609.05239> (2017).

Mój udział polegał na dyskusji merytorycznej, współtworzeniu koncepcji programu oraz korekcie manuskryptu.

.....

Podpis

Katowice 01.06.2017

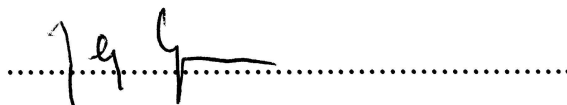
Dr hab. Jerzy Goraus
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, "Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, 615 (2014) 921-928.

Mój udział polegał na wykonaniu obliczeń struktury elektronowej i symulacji metodami DFT oraz dopasowaniu modelu Shotte-Shotte do wyników eksperymentalnych z ciepła właściwego.



Podpis

Katowice 01.06.2017

Mgr Piotr Witas
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, "Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ", Journal of Alloys and Compounds, 615 (2014) 921-928.

Mój udział polegał na dyskusji otrzymanych wyników.

Piotr Witas

.....
Podpis

Katowice 01.06.2017

Mgr Piotr Witas
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

L. Kalinowski, J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, "Doping effect on the electronic structure and thermodynamic properties in $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ", Physical Review B 94, 235151 (2016), DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235151.

Mój udział polegał na wykonaniu rysunku powierzchni Fermiego.

Piotr Witas

.....
Podpis

Katowice 01.06.2017

Dr Marcin Fijałkowski
Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Zakład Fizyki Ciała Stałego
ul. 75 Pułku Piechoty 1a
41-500 Chorzów

OŚWIADCZENIE

W pracy:

A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, "Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ", Journal of Alloys and Compounds, 615 (2014) 921-928.

Mój udział polegał na wykonaniu części pomiarów transportu elektronowego oraz dyskusji merytorycznej otrzymanych wyników.



Podpis

Bibliografia

- [1] J. Kondo, „Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys”, *Prog. Theor. Phys.*, **32** (1964) 2 .
- [2] A. C. Hewson, „The Kondo Problem to Heavy Fermions”, *Cambridge University Press* (1993)
- [3] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schafer, „Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂”, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1892, doi:10.1103/PhysRevLett.43.1892.
- [4] J. G. Bednorz, K. A. Müller, „Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”. *Zeitschrift für Physik B.* **64** 2 (1986) 189
- [5] P. Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel and F. Steglich, „Non-Fermi-Liquid Effects at Ambient Pressure in a Stoichiometric Heavy-Fermion Compound with Very Low Disorder: CeNi₂Ge₂”, *Phys. Rev. Lett.* **82** 6 (1999) 1293
- [6] A. J. Leggett, „Quantum Liquids: Bose condensation and Cooper pairing in Condensed-Matter Systems”, *Oxford University Press* (2006), ISBN 0-19-8526431
- [7] N. Nagaosa, „Quantum field theory in strongly correlated electronic systems”, *Springer* (1999), ISBN 3-540-65981-1
- [8] A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, „Electrical resistivity of the heavy-fermion-filled cage compound Ce₃M₄Sn₁₃ (M = Co, Rh, Ru) under high pressure”, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 155136
- [9] A. Ślebarski, J. Goraus, P. Witas, L. Kalinowski, M. Fijałkowski, „Study of d-electron correlations in skutterudite-related Ce₃M₄Sn₁₃ (M = Co, Ru, and Rh)”, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 035101

- [10] A. Ślebarski, M. Fijałkowski, J. Goraus, L. Kalinowski, P. Witas, „Crystal electric field and the ground state properties of heavy fermion $\text{Ce}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *J. Alloys Compd.* **615** (2014) 921
- [11] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf, „The rising of angular momentum degeneracy of f-electron terms by cubic crystal fields”, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1381
- [12] M.I. Ignatov, A. V. Bogach, G.S. Burkhanov, V. V. Glushkov, S. V. Demishev, A. V. Kuznetsov, O.D. Chistyakov, N.Y. Shitsevalova, N.E. Sluchanko, „Anomalous thermopower in heavy-fermion compounds CeB_6 , CeAl_3 , and $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ ”, *J. Exp. Theor. Phys.* **105** (2007) 58 , DOI:10.1134/S1063776107070138
- [13] M. Pokharel, T. Dahal, Z. Ren, C. Opeil, „Thermoelectric properties of nanocomposite heavy fermion CeCu_6 ”, *J. Alloys Compd.* **609** (2014) 228, DOI:10.1016/j.jallcom.2014.04.139
- [14] J. Goraus, P. Witas, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, L. Kalinowski, „Semiconducting behavior of $\text{Ce}_3\text{Cu}_3\text{Sb}_4$ revisited”, *J. Alloys Compd.* **654** (2016) 5
- [15] L. E. Klintberg, S. K. Goh, P. L. Alivisatos, P. J. Saines, D. A. Tompsett, P. W. Logg, J. Yang, B. Chen, K. Yoshimura, F. M. Grosche, „Pressure- and Composition-Induced Structural Quantum Phase Transition in the Cubic Superconductor $(\text{Sr,Ca})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 237008
- [16] C. S. Lue, H. F. Liu, S.-L. Hsu, M. W. Chu, H. Y. Liao, Y. K. Kuo, „Observation of possible charge-density-wave transition in cubic $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 205120
- [17] A. Ślebarski, J. Goraus, „Electronic structure and crystallographic properties of skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co,Ru, and Rh)”, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 155122
- [18] L. Kalinowski, „DISTorX v1.0”, *Bitbucket repository*, bitbucket.org/LeSi0/distorx (2016)
- [19] Python Language Reference, version 2.7, *Python Software Foundation*, <http://www.python.org> (2001-2006)
- [20] L. Kalinowski, J. Goraus, A. Ślebarski, „Charge-density-wave state induced by structural distortion in heavy-fermion compounds $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (M=Co, Ru, Rh)”, *Cornell University Library*, arxiv.org/abs/1609.05239 (2017)

- [21] C. A. Balseiro, L. M. Falicov, „Superconductivity and charge – density waves”, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 11
- [22] G. Ghiringhelli et al., „Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in (Y,Nd)Ba₂Cu₃O_{6+x}, *Science* **337** (2012) 821 , DOI: 10.1126/science.1223532
- [23] T. Wu et al., „Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_y”, *Nature* textbf477 (2011) 191
- [24] J. Chang et al., „Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in YBa₂Cu₃O_{6.67}”, *Nature Physics* (2012), DOI: 10.1038/NPHYS2456
- [25] G.R. Stewart, Z. Fisk, J.O. Willis, J.L. Smith, ” „Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in UPt₃”, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 679, DOI:10.1103/PhysRevLett.52.679
- [26] D. LeBoeuf et al., „Thermodynamic phase diagram of static charge order in underdoped YBa₂Cu₃O_y”, *Nature Physics* (2012), DOI: 10.1038/NPHYS2502
- [27] A. J. Achkar et al., „Orbital symmetry of charge-density-wave order in La_{1.875}Ba_{0.125}CuO₄ and YBa₂Cu₃O_{6.67}”, *Nature Materials* (2016), DOI: 10.1038/NMAT4568
- [28] A. Schroder, G. Aeppli, R. Coldea, M. Adams, O. Stockert, v. Lohneysen H., E. Bucher, R. Ramazashvili, P. Coleman, „Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals”, *Nature* **407** (2000) 351, DOI:10.1038/35030039
- [29] P. Coleman, „Dimensions are critical”, *Nature Materials*, **11**, (2012)
- [30] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, J. L. Smith, „Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals”, *Nature* **413** (2001) 804, DOI:10.1038/35101507
- [31] K. Andres, J.E. Graebner, H.R. Ott, „4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl₃ at Low Temperatures”, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1779, DOI:10.1103/PhysRevLett.35.1779
- [32] J. Flouquet, J.C. Lasjaunias, J. Peyrard, M. Ribault, „Low-temperature properties of CeAl₃”, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2127, DOI:10.1063/1.330755
- [33] C.D. Bredl, S. Horn, F. Steglich, B. Lüthi, R.M. Martin, „Low-Temperature Specific Heat of CeCu₂Si₂ and CeAl₃: Coherence Effects in Kondo Lattice Systems”, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1982, DOI:10.1103/PhysRevLett.52.1982

- [34] A.T. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake, „Signatures of valence fluctuations in CeCu_2Si_2 under high pressure”, *Phys. Rev. B.* **69** (2004) 24508, DOI:10.1103/PhysRevB.69.024508
- [35] S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, H. Ikeda, K. Machida, „Multiband Superconductivity with Unexpected Deficiency of Nodal Quasiparticles in CeCu_2Si_2 ”, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 67002, DOI:10.1103/PhysRevLett.112.067002
- [36] E. E. Havinga, K. H. J. Buschow, H. J. van Daal, „The ambivalence of Yb in YbAl_2 and YbAl_3 ”, *Solid State Commun.* **13** (1973) 621, DOI:10.1016/S0038-1098(73)80026-2.95
- [37] L. H. Tjeng, S.-J. Oh, E.-J. Cho, H.-J. Lin, C. T. Chen, G.-H. Gweon, J.-H. Park, J. W. Allen, T. Suzuki, M. S. Makivić, D. L. Cox, „Temperature dependence of the Kondo resonance in YbAl_3 ”, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1419, DOI:10.1103/PhysRevLett.71.1419
- [38] R.D. Schmidt, E.D. Case, G.J. Lehr, D.T. Morelli, „Room temperature mechanical properties of polycrystalline YbAl_3 , a promising low temperature thermoelectric material”, *Intermetallics* **35** (2013) 15, DOI:10.1016/j.intermet.2012.11.019
- [39] R.A. Fisher, S. Kim, B.F. Woodfield, N.E. Phillips, A.L. Giorgi, J.L. Smith, „Specific heat of UPt_3 : Evidence for unconventional superconductivity”, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1411, DOI:10.1103/PhysRevLett.62.1411
- [40] P. Goswami, A.H. Nevidomskyy, „Topological Weyl superconductor to diffusive thermal Hall metal crossover in the B phase of UPt_3 ”, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 1, DOI:10.1103/PhysRevB.92.214504
- [41] H.R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J.L. Smith, „ UBe_{13} : An unconventional actinide superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1595, DOI:10.1103/PhysRevLett.50.1595
- [42] Y. Shimizu, S. Kittaka, T. Sakakibara, Y. Haga, E. Yamamoto, H. Amitsuka, Y. Tsutsumi, K. Machida, „Field-orientation dependence of low-energy quasiparticle excitations in the heavy-electron superconductor UBe_{13} ”, *Phys. Rev. Lett.* **114** (2015) 1, doi:10.1103/PhysRevLett.114.147002
- [43] S. With, F. Steglich, „Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales”, *Nature Rev. Materials*, **1** (2016) 16051

- [44] M. A. Ruderman, C. Kittel, „Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons”, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99
- [45] C. Kittel, „Wstęp do fizyki ciała stałego”, *PWN* (2014)
- [46] J. Spałek, „Wstęp do fizyki fazy skondensowanej”, *PWN* (2016) ISBN: 9788301188009
- [47] A. J. Heeger, „Localized Moments and Nonmoments in Metals: The Kondo Effect”, (1970)
- [48] S. Doniach, „The Kondo lattice and weak antiferromagnetism”, *Physica B* **91** (1977) 231
- [49] C. Ye, W. Zongfa, M. Smidman, L. Xin, Y. Huiqiu, „High-pressure studies on heavy fermion systems”, *Physics B* **25** 7 (2016) 077401
- [50] J. E. Crow, R. P. Guertin, T. W. Mihalisin, „Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems”, *Plenum Press - New York and London*, ISBN-13: 978-1-4613-3110-0 (1979)
- [51] A. Tari, „The Specific Heat of Matter at Low Temperatures”, *Imperial College Press* (2003) 250
- [52] J. H. Van Vleck, „Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group”, *Phys. Rev.* **41** (1932)
- [53] R. P. Guertin, W. Suski, Z. Zolnierrek, „Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism”, *Plenum Press - New York and London* (1982), ISBN 978-1-4684-8648-3
- [54] A. Chełkowski, „Fizyka magnetyków '78”, *Materiały drugiej ogólnopolskiej konferencji Fizyka Magnetyków* (1978) 115
- [55] K. I. Wysokiński, „Nadprzewodnictwo – pierwsze 100 lat” (2011)
- [56] D. van Delft, P. Kes, „The discovery of superconductivity”, *Phys. Today*, September (2010)
- [57] C. V. Tomy, G. Balakrishnan, D. McK. Paul, „Observation of the peak effect in the superconductor $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ ”, *Phys. Rev. B* **56** 13 (1997) 8346
- [58] R. Okazaki, „Hidden order and exotic superconductivity in the Heavy-Fermion Compound URu_2Si_2 ”, *Springer* (2013), ISBN 978-4-431-54592-7

- [59] A. Ptok, K. J. Kapcia, „Probe-type of superconductivity by impurity in materials with short coherence length: the s-wave and p-wave phases study”, arXiv:1502.00579v1 (2015)
- [60] R. Kleiner, W. Buckel, „Superconductivity an Introduction”, ISBN: 978-3-527-68652-0 (2016)
- [61] J. Barden, L. N. Cooper, J. R. Schieffer, „Theory of Superconductivity”, *Phys. Rev.* **108** (1957) 5
- [62] R. E. Thorne, „Charge-Density-Wave Conductors”, *Phys. Today* (1996) 42
- [63] G. Gruner, „Density Waves in Solids”, *Perseus Publishing, Cambridge, Massachusetts* (1994), ISBN 0-201-62654-3
- [64] P. Monceau, P. Ong, A. M. Portis, „Electric Field Breakdown of Charge-Density-Wave-Induced Anomalies in NbSe₃”, *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 10
- [65] M. Eichberger, H. Schafer, M. Krumova, M. Beyer, J. Demsar, H. Berger, G. Moriena, G. Sciaini and R. J. D. Miller, „Snapshots of cooperative atomic motions in the optical suppression of charge density waves”, *Nature*, **468** (2010) 799
- [66] C.-Y. Ruan, Y. Murooka, R. Raman, and R. A. Murrick, „Dynamics of Size-Selected Gold Nanoparticles Studied by Ultrafast Electron Nanocrystallography”, *Nano Letters* **5** (2007) 1290
- [67] Y. Muroka, N. Naruse, S. Sakakihara, M. Ishimaru, J. Yang, and K. Tanimura, „Transmission-electron diffraction by MeV electron pulses”, *App. Phys. Lett.* **98** (2011) 251903
- [68] C. Song, J. Park, J. Koo, K.-B. Lee, J. Y. Rhee, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, B. N. Harmon, A. I. Goldman, „Charge-density-wave orderings in LaAgSb₂: An x-ray scattering study”, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 035113.
- [69] R. Peierls, „More supprises in theoretical physics”, *Princeton* (1991), ISBN: 9780691025223
- [70] H. Fröhlich, „On the theory of superconductivity: the one dimensional case”, *Royal Society of London. Series A, Math. and Phys. Sciences* (1953)
- [71] S. Badoux et al., „Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor”, *Nature* **1** (2016), DOI:10.1038/nature16983
- [72] G. Gruner, „The dynamics of charge-density waves” *Rev. Mod. Phys.* **60** 4 (1988)

- [73] S. Brazovskii, „Solitons in Crystals of Charge Density Waves”, *Elsevier Science Publishers B. V.* (1989)
- [74] R. K. Raman, Y. Murooka, C.-Y. Ruan, T. Yang, S. Berber, and D. Tomanek, „Direct Observation of Optically Induced Transient Structures in Graphite Using Ultrafast Electron Crystallography”, *Phys. Rev. Lett* **101** (2008)077401
- [75] Saulius Gražulis et al., „Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures”, crystallography.net/cod/, *Jour. of Appl. Cryst.* **42** 4 (2009) 726
- [76] icdd.com, *The International Centre for Diffraction Data* (2017)
- [77] Y. Otomo, K. Iwasa, K. Suyama, K. Tomiyasu, „Chiral crystal-structure transformation of $R_3Co_4Sn_{13}$ ($R = La$ and Ce)”, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 075109
- [78] D. Scherer, P. Dubois, B. Sherwood, „VPython: 3D interactive scientific graphics for students” *Comp. Sci. Eng.* **2** (2000) 56
- [79] T. Peters, „PEP 20 - The Zen of Python”, python.org/dev/peps/pep-0020/ (2017)
- [80] Jupyter Project, (2016). *NumFOCUS Foundation*, jupyter.org
- [81] J. D. Hunter, „Matplotlib: A 2D graphics environment”, *Comp. Sci. Eng.* **9** (2007) 90
- [82] NumFocus, numpy.org (2017)
- [83] S. L. Morelhao, „Computer Simulation Tools for X-ray Analysis: Scattering and Diffraction Methods”, *Springer* (2016), ISBN 978-3-319-19554-4
- [84] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O’Keefe, and B. T. M. Willis, „Intensity of diffracted intensities”, *International Tables for Crystallography C* **6.1** (2006) 554
- [85] E. S. Barnard, „AtomicControl: A Crystallography Simulator”, *Massachusetts Institute of Technology* (2005)